



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 46 119.8

Anmeldetag: 01. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem
partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidations-
produkt des Propylens

IPC: C 07 C, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stemme

Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt des Propylens

5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt des Propylens, bei dem man

10

- a) in einem ersten Schritt Roh-Propan im Beisein und/oder unter Ausschluss von Sauerstoff einer homogenen und/oder einer heterogen katalysierten Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung unterwirft, wobei ein Propan und Propylen enthaltendes Gasgemisch 1 erzeugt wird,

15

und

20

- b) aus im ersten Schritt gebildetem Gasgemisch 1 von den darin enthaltenen, von Propan und Propylen verschiedenen, Bestandteilen gegebenenfalls eine Teilmenge abtrennt und/oder in andere Verbindungen wandelt, wobei aus dem Gasgemisch 1 jeweils ein Propan und Propylen sowie auch von Sauerstoff, Propan und Propylen verschiedene Verbindungen enthaltendes Gasgemisch 1' erzeugt wird, und in wenigstens einem weiteren Schritt

25

30

- c) Gasgemisch 1 und/oder Gasgemisch 1' als Bestandteil eines Gasgemisches 2 einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation und/oder partiellen Gasphasen-Ammoxidation von im Gasgemisch 1 und/oder Gasgemisch 1' enthaltenem Propylen unterwirft.

Unter Roh-Propan soll in dieser Schrift ein Propan enthaltendes Gas verstanden werden, das neben Propan sowie gegebenenfalls

35

Propylen noch wenigstens eine, häufig wenigstens zwei oder drei und vielfach wenigstens vier oder fünf von Propan und Propylen verschiedene chemische Verbindung enthält. Letzteres ist dann der Fall, wenn solche chemische Verbindungen chromatographisch, z.B. gaschromatographisch, in Roh-Propan nachweisbar sind.

40

Unter Oxidehydrierung von Propan soll in dieser Schrift eine Dehydrierung verstanden werden, die durch anwesenden Sauerstoff erzwungen und bei der intermediär kein freier Wasserstoff gebildet wird bzw. nachweisbar ist. Im Unterschied zur konventionellen Dehydrierung, die endotherm verläuft, ist die Wärmetönung der Oxidehydrierung exotherm. Die Oxidehydrierung von Propan kann unter

45

Einwirkung erhöhter Temperatur sowohl homogen (d.h., ohne das


2

Beisein eines z.B. festen Katalysators; vgl. z.B. US-A 3 798 283) als auch heterogen katalysiert (z.B. an festen Katalysatoren; vgl. DE-A 2058054 und DE-A 19530494) durchgeführt werden.

- 5 Das Gleiche gilt im wesentlichen für die konventionelle Dehydrierung, bei der der Dehydrierschritt ohne aktive Mitwirkung von Sauerstoff erfolgt (vgl. z.B. EP-A 731 077 und WO 01/96270). D.h., als primäres Nebenprodukt entsteht hier Wasserstoff und nicht Wasser wie im Fall der Oxidehydrierung.


10

Unter einer vollständigen Oxidation von Propylen wird in dieser Schrift verstanden, dass der im Propylen insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs (CO, CO₂) umgewandelt wird. Alle davon verschiedenen Umsetzungen des Propylens unter reaktiver

- 15  Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden in dieser Schrift mit dem Begriff der Partialoxidation subsummiert. Die zusätzliche reaktive Einwirkung von Ammoniak kennzeichnet die Ammoxidation.

- 20 Die in dieser Schrift bevorzugten partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukte des Propylens sind Acrolein, Acrylsäure, Propylenoxid und Acrylnitril.

- Partielle Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukte des Propylens sind wichtige Zwischenprodukte, z.B. zur Herstellung von Polymerisaten.
- 25

- Die Durchführung solcher partiellen Oxidationen und/oder Ammoxidationen (durch in an sich bekannter Weise zu steuernde Wahl des Gehaltes an Ammoniak im Reaktionsgasgemisch kann die Reaktion im wesentlichen ausschließlich als partielle Oxidation, oder ausschließlich als partielle Ammoxidation, oder als Überlagerung beider Reaktionen gestaltet werden) ist an sich bekannt. Es handelt sich dabei um heterogen katalysierte Gasphasen-Reaktionen an festen, in der Regel oxidischen, Katalysatoren.
- 30  35

- Beispielhaft zitiert seien die DE-A 2 351 151 (Beispiel für die Umsetzung von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure sowie von Propylen zu Acrylnitril) und die EP-A 372 972 (Beispiel für die Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid).
- 40

- Als Oxidationsmittel wird normalerweise molekularer Sauerstoff verwendet, der z.B. in reiner Form oder im Gemisch mit sich bezüglich der Partialoxidation-/ammoxidation im wesentlichen inert verhaltenden Gasen (z.B. als Luft) dem Reaktionsgasgemisch zugesetzt werden kann. Häufig sind die Reaktanden im Reaktionsgasgemisch auch aus Gründen der Wärmeabfuhr und aus Gründen der Sicherheit
- 45

3

ren Reaktionsführung durch wenigstens ein Inertgas (z.B. N_2 , H_2O , CO , CO_2 , gesättigte, z.B. C_1 - C_5 -, Kohlenwasserstoffe (z.B. gemäß DE-A 1924431 und EP-A 293224), He und/oder Ar etc.) verdünnt. Die DE-AS 2251364 empfiehlt u.a. Butan als inertes Verdünnungsgas
5 mitzuverwenden. Die Ammoxidation unterscheidet sich dabei, wie bereits erwähnt, durch ein zusätzliches Beisein von Ammoniak.

Als Ausgangspropylen wird im Unterschied zu Labor und Technikumsversuchen großtechnisch üblicherweise kein chemisch reines, sondern ein Verunreinigungen aufweisendes rohes Propylen verwendet,
10 das aber einer vergleichsweise hohe Reinheit aufweist (z.B. "polymer grade" oder "chemical grade"; vgl. DE-A 10131297).

Die Gewinnung von solchermaßen vergleichsweise reinem Roh-Propylen ist relativ aufwendig und kostspielig. Sie geht normalerweise von rohen paraffinischen Kohlenwasserstoffen aus und beinhaltet in der Regel wenigstens eine Reinigungsstufe in welcher nicht umgesetzter paraffinischer Kohlenwasserstoff von gebildetem Propylen mittels physikalischer Verfahren abgetrennt wird (vgl.
15 z.B. DE-A 3 521 458)). Üblicherweise umfasst die wenigstens eine Reinigungsstufe auch eine Trennung von von Propylen verschiedenen Olefinen sowie von von Propylen verschiedenen anderen Nebenprodukten, einschließlich der im rohen paraffinischen Kohlenwasserstoff bereits enthaltenen NebenkompONENTEN.

25 Die vorgenannten Abtrennungen sind in aller Regel investitionsintensiv und in Folge der Ähnlichkeit von olefinischen/paraffinischen Kohlenwasserstoffen sehr energieintensiv. Sie werden daher üblicherweise nur im Verbund mit Raffineriecrackern und Steamcrackern angewendet und rechnen sich nur deshalb, weil die überwiegende Menge des so gewonnenen Roh-Propylen für nachfolgende Polymerisationen (z.B. Herstellung von Polypropylen) einerseits in großen Mengen benötigt wird (Stichwort: "economy of scale") und dabei andererseits eine hohe Wertschöpfung erfährt.

35 Der von diesen Roh-Propylenen in Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen fließende Anteil ist von eher untergeordneter Bedeutung und läuft als Nebenbedarfsstrom quasi mit, weshalb solchermaßen erzeugtes Roh-Propylen auch für Partialoxidationen und/oder
40 -ammoxidationen noch einen akzeptablen Rohstoffpreis aufweist.

Dieser Rohstoffpreis ließe sich nur dadurch merklich senken, wenn wenigstens auf einen Teil der angesprochenen Trennungen oder auf deren Gesamtmenge verzichtet werden könnte.

4

- Als Problemlösung schlägt die EP-B 938463 vor, in einem ersten Schritt z.B. rohes Propan im Beisein von Sauerstoff heterogen katalysiert partiell zu dehydrieren, wobei ein erstes, Propylen und Propan enthaltendes Gasgemisch erzeugt wird, das als solches, 5 d.h., ohne Zwischenbehandlung, als Bestandteil eines zweiten Gasgemisches einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von im ersten Gasgemisch enthaltenem Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure unterworfen wird.
- 10 Zur Frage der Reinheit des zu verwendenden rohen Propan führt die EP-B 938463 in Spalte 3, Zeilen 40 ff u.a. aus: "The purity of the starting material alkane is not particularly limited". "Further, the starting material alkane may be a mixture of various alkanes. Typically the feed will comprise at least 30 mole 15 percent, preferably at least 50 mole percent and more preferably at least 80 mole percent propane. The source of the alkane, e.g. propane feed, for use in the process of the present invention is not critical."
- 20 Darüber hinaus lehrt die EP-B 938463 in Spalte 3, Zeilen 17ff: "Hence, after recovery of the acrolein, the noncondensed gases containing propane may be recycled without significant, additional purification steps."
- 25 Die Lehre der EP-A 117146 entspricht im wesentlichen der EP-B 938463, sieht man davon ab, dass die EP-A 117146 empfiehlt, die heterogen katalysierte Dehydrierung des Propylens unter Ausschluss von Sauerstoff durchzuführen.
- 30 Ferner lehrt die EP-A 117146 auf Seite 11, Zeilen 14ff den vorgenannten Recyclestrom betreffend: "Since the light and heavy hydrocarbon by - products, such as methane, ethane, ethylene, butane, and butenes boil at temperatures significantly different from those of acrolein or the C₃ hydrocarbons, they may be separated by distillation. Alternatively, streams containing the by - 35 products in concentrated amounts may be purged." Die Möglichkeit eines solchen purge-Stromes an Recyclegas sieht auch die EP-B 938463 in Spalte 11, Zeile 10.
- 40 Die Notwendigkeit einer Abtrennung der vorgenannten NebenkompONENTEN vorab der Partialoxidation und/oder -ammoxidation sehen beide Schriften nicht.
- Die Lehre der WO 01/96270 schließt sich an die in der EP-B 938463 45 und an die in der EP-A 117 146 gegebene Lehre an. So führt sie auf Seite 4, Zeile 10ff aus: "Selbstredend kann das Beschickungsgasgemisch der Oxidationsstufe B bei der erfindungsgemäßen

5

Verfahrensweise neben den bereits genannten Bestandteilen zusätzlich noch andere Bestandteile wie z.B. CO, CO₂, H₂O, Edelgase wie He und/oder Ar, Wasserstoff, Methan, Ethylen, Butane, Butene, Butine, Pentane, Propin, Allene und/oder Acrolein enthalten."

5

Ferner lehrt die WO 01/96270 auf Seite 15, Zeilen 26ff bezüglich des für den Dehydrierschritt zu verwendenden rohen Propan:

"Erfindungsgemäß wesentlich ist, dass das in der Stufe A verwendete Propan kein reines Propan sein muss. Vielmehr kann das verwendete Propan bis zu 50 Vol.-% anderer Gase wie z.B. Ethan, Methan, Ethylen, Butane, Butene, Propin, Acetylen, H₂S, SO₂, Pentane etc. enthalten."

Zwar empfiehlt die WO 01/96270 auch, aus dem im Dehydrierschritt gebildeten, Propan und Propylen enthaltenden, ersten Gasgemisch vor dessen Weiterverwendung für die Partialoxidation des darin enthaltenen Propylen wenigstens eine Teilmenge des im ersten Gasgemisch enthaltenen Wasserstoff und im Rahmen dieser Abtrennung gegebenenfalls auch andere, gegebenenfalls im wesentlichen alle, von Propan und Propylen verschiedenen Bestandteile abzutrennen, und in der EP-B 731077 wird eine quantitative Abtrennung aller von Propan, Propylen und gegebenenfalls molekularem Sauerstoff verschiedenen Bestandteile aus einem solchen ersten Gasgemisch vor seiner Weiterverwendung sogar als besonders bevorzugt betrachtet, doch mindert einerseits jedes diesbezüglich anzuwendende Trennverfahren die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens und erweisen sich andererseits manche der in den vorgenannten Schriften als für eine solche quantitative Trennung empfohlenen Verfahren als wenig geeignet. Letzteres trifft z.B. auf das in der WO 01/96270 auf Seite 16 unten empfohlene Absorptions/Desorptions-Verfahren zu, das sich bei näherer Überprüfung als wenig geeignet erwies, um z.B. C₄-Kohlenwasserstoffe von C₃-Kohlenwasserstoffen zu trennen.

Die Notwendigkeit, beim Rohstoffwechsel von Roh-Propylen zu Roh-Propan nach dem Dehydrier- und/oder Oxidehydrierschritt oder bereits vorab dieses Schrittes bestimmte NebenkompONENTEN abzutrennen, um in dem wenigstens einen Oxidations- und/oder Ammoxidationsschritt neben der Bildung des gewünschten Zielprodukts die Bildung von Nebenprodukten zu mindern, sieht der zitierte Stand der Technik nicht. Er ist sich zwar der sich mit dem Rohstoffwechsel verändernden Nebenproduktbildung bewusst (gemäß WO 01/96270 bedingt z.B. das Beisein von Propan in der partiellen Oxidation eine erhöhte Bildung an Propionaldehyd und/oder Propionsäure; der Vorteil einer Nichtabtrennung des Propan vom in der Dehydrierung gebildeten Propylen wird jedoch höher bewertet), sieht diese jedoch insofern als nicht besonders kritisch, als

6

eine Vorabtrennung in der Regel aufwendiger ist, als die Trennung von Zielprodukt und Nebenprodukt. Dies auch vor dem Hintergrund, dass in jedem Fall eine Zielproduktabtrennung von gebildeten Nebenprodukten durchgeführt werden muss.

5

- Diese Auffassung wird ganz offensichtlich auch von jenen geteilt, die wie die EP-A 1192987 oder die DE-A 10122027, oder die EP-A 608838, oder die EP-A 529853, oder die DE-A 10051419, oder die DE-A 10119933 empfehlen, das Eingangs dieser Schrift definierte
- 10 Verfahren in einer einzigen Reaktionszone (meist wird es an wenigstens zwei Reaktionszonen durchgeführt) an einer Katalysatorbeschickung durchzuführen, deren aktive Oxidmasse wenigstens ein Multimetalloxid ist, das die Elemente Mo, V und Te und/oder Sb enthält. Grundlage dieser Verfahrensweise ist, dass die relevante
- 15 aktive Oxidmasse einerseits sowohl die Oxidehydrierung des Propans zu Propylen (vgl. z.B. EP-B 938463, Spalte 4, Zeile 37ff) und andererseits auch die Partialoxidation- und/oder -ammoxidation von Propylen zu katalysieren vermag. Selbstredend wird bei einer solchen Verfahrensweise das Gasgemisch 1 als solches für
- 20 den nachfolgenden wenigstens einen partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsschritt eingesetzt.

- Nichtsdestotrotz empfiehlt z.B. die EP-A 1192987 auf Seite 9, Zeile 26ff: "Similarly, there is no limitation on the source of
- 25 the alkane. It may be purchased, per se, or in admixture with an alkene and/or other impurities. Moreover, the alkane, regardless of source, and the alkene, regardless of source, may be blended as desired." In völliger Entsprechung lehrt die DE-A 10122027 auf Seite 3, Zeilen 35/36: "An das für das erfindungsgemäße Verfahren
- 30 zu verwendende Propan werden keine besonders hohen Ansprüche in Bezug auf seine Reinheit gestellt."

- Nachteilig an den vorstehenden Empfehlungen des Standes der Technik ist, dass sie nicht hinterfragen, welche in kostengünstigem
- 35 Roh-Propan gegebenenfalls bereits enthaltenen Bestandteile oder sich im Verlauf des ersten Schrittes aus solchen Bestandteilen bildende und dann im ersten Gasgemisch enthaltene chemische Verbindungen (die in den normalerweise eingesetzten Roh-Propylen nicht oder nur in Spuren enthalten sind, so dass ihre negati-
- 40 ven Auswirkungen bisher unbemerkt blieben) bezüglich der nachfolgenden heterogen katalysierten Partialoxidation und/oder -ammoxidation als Katalysatorgifte wirken, indem sie deren Aktivität und/oder Selektivität hinsichtlich der angestrebten Partialoxidation und/oder -ammoxidation des Propylens mindern.

45

Als Ergebnis eingehender und sorgfältiger Untersuchungen wurde nun gefunden, dass C₄-Kohlenwasserstoffe (chemische Verbindungen, die aus vier Kohlenstoffatomen und Wasserstoff bestehen) im allgemeinen und unter diesen vor allem die Gruppe der

5 olefinischen Vertreter (Buten-1, trans-Buten-2, cis-Buten-2 und iso-Buten) und unter diesen wiederum insbesondere das Buten-1 solche Katalysatorgifte bilden. Aber auch die gesättigten Vertreter (n-Butan und iso-Butan) und die anderen ungesättigten Vertreter wirken nachteilig.

10

Gerade C₄-Kohlenwasserstoffe (z.B. n-Butan, iso-Butan, trans-Buten-2, cis-Buten-2, iso-Buten, Butadien 1,3, Butadien 1,2, 1-Butin und/oder 2-Butin) bilden jedoch ubiquitäre Begleiter des Propan und sind daher üblicherweise in signifikanten Mengen in

15 kostengünstigen Roh-Propanen enthalten. Diese Aussage trifft in ganz besonderem Ausmaß auf die gesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe zu, aus denen jedoch unter den Bedingungen einer partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung von Propan unweigerlich wenigstens teilweise die olefinischen C₄-Kohlenwasserstoffe, vor allem
20 das besonders störende Buten-1, gebildet werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, im Unterschied zu den Verfahren des Standes der Technik ein wie eingangs beschriebenes Verfahren zur Herstellung von wenigstens

25 einem partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt des Propylens zur Verfügung zu stellen, das den vorgenannten Sachverhalten Rechnung trägt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem
30 partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt des Propylens, bei dem man

a) in einem ersten Schritt Roh-Propan im Beisein und/oder unter Ausschluss von Sauerstoff einer homogenen und/oder heterogen
35 katalysierten Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung unterwirft, wobei ein Propan und Propylen enthaltendes Gasgemisch 1 erhalten wird,

und

40

b) aus im ersten Schritt gebildetem Gasgemisch 1, von den darin enthaltenen, von Propan und Propylen verschiedenen, Bestandteilen gegebenenfalls eine Teilmenge abtrennt und/oder in andere Verbindungen wandelt, wobei aus dem Gasgemisch 1 jeweils
45 ein Propan und Propylen sowie auch von Sauerstoff, Propan und

Propylen verschiedene Verbindungen enthaltendes Gasgemisch 1' erzeugt wird, und in wenigstens einem weiteren Schritt

- 5 c) Gasgemisch 1 und/oder Gasgemisch 1' als Bestandteil eines Gasgemisches 2 einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation und/oder partiellen Gasphasen-Ammonoxidation von im Gasgemisch 1 und/oder Gasgemisch 1' enthaltenem Propylen unterwirft,

10 gefunden,

das dadurch gekennzeichnet ist,

dass der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen
15 ≤ 3 Vol.-% beträgt.

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 2,5$ Vol.-%, besser $\leq 2,0$ Vol.-%, noch besser $\leq 1,5$ Vol.-%, oder $\leq 1,0$ Vol.-%, oder $\leq 0,50$ Vol.-% und
20 ganz besonders bevorzugt $\leq 0,30$ Vol.-%, oder $\leq 0,10$ Vol.-%.

Bei Gasgemischen 2, die überhaupt keine C₄-Kohlenwasserstoffe mehr enthalten, tritt deren negative Wirkung selbstverständlich überhaupt nicht mehr in Erscheinung. Im Rahmen einer
25 Gesamtwirtschaftlichkeitsbetrachtung kann es jedoch vertretbar sein, eine gewisse mindernde Wirkung der C₄-Kohlenwasserstoffe im Gasgemisch 2 in Kauf zu nehmen, und deren Gesamtgehalt im Gasgemisch 2 bei Werten von $\geq 0,05$ Vol.-%, oder $\geq 0,07$ Vol.-%, oder $\geq 0,09$ Vol.-%, oder $\geq 0,1$ Vol.-% bzw. in extremen Fällen
30 $\geq 0,2$ Vol.-% zu belassen.

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt gleichzeitig mit den vorgenannten Gesamtgehalten an C₄-Kohlenwasserstoffen der Gehalt des Gasgemisches 2 an Buten-1 ≤ 1 Vol.-%, oder $\leq 0,9$ Vol.-%, oder $\leq 0,75$
35 Vol.-%, oder $\leq 0,6$ Vol.-%, bzw. $\leq 0,5$ Vol.-%, oder $\leq 0,4$ Vol.-%, besonders bevorzugt $\leq 0,3$ Vol.-%, ganz besonders bevorzugt $\leq 0,2$ Vol.-% und noch besser $\leq 0,1$ Vol.-% bzw. $\leq 0,05$ Vol.-%, oder $\leq 0,03$ Vol.-% bzw. $\leq 0,01$ Vol.-%. Bei Gasgemischen 2, die überhaupt kein Buten-1 mehr enthalten, tritt dessen negative Wirkung selbstver-
40 ständlich überhaupt nicht mehr in Erscheinung. Im Rahmen einer Gesamtwirtschaftlichkeitsbetrachtung kann es jedoch vertretbar sein, eine gewisse mindernde Wirkung des Buten-1 im Gasgemisch 2 in Kauf zu nehmen, und dessen Gehalt im Gasgemisch 2 bei Werten von $\geq 0,001$ Vol.-%, oder $\geq 0,003$ Vol.-%, oder $\geq 0,006$ Vol.-%, oder
45 in extremen Fällen $\geq 0,009$ Vol.-% zu belassen.

9

Die vorgenannten Grenzwerte gelten gleichzeitig mit den davor genannten Gesamtgehalten an C₄-Kohlenwasserstoffen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt nicht nur für die Menge an im Gasgemisch 2 enthaltenem Buten-1, sondern, unabhängig voneinander, gleichzeitig auch für jeden anderen möglichen Vertreter innerhalb der Butene (d.h., für trans-Buten-2, für cis-Buten-2 und für iso-Buten), und ganz besonders bevorzugt gleichzeitig auch für die Gesamtmenge an Butenen im Gasgemisch 2. D.h., erfindungsgemäß geeignete Gasgemische 2 sind z.B. solche, für die

- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol.-% und Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-%; oder
- 15 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 2,5$ Vol.-% und Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-%; oder
- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 2,0$ Vol.-% und Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-%; oder
- 20 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 1,5$ Vol.-% und, Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-%; oder
- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 1,0$ Vol.-% und
- 25 - Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,75$ Vol.-%; oder
- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 1,0$ Vol.-% und Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,50$ Vol.-%; oder
- 30 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,5$ Vol.-% und Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,30$ Vol.-%; oder
- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,3$ Vol.-% und Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,1$ Vol.-%; usw.

35

Um die vorgenannten Grenzwerte einzuhalten, bietet das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen zwei Möglichkeiten, von denen entweder nur eine oder beide zur Anwendung gelangen können.

40

- Zum einen kann von einem Roh-Propan ausgegangen werden, das entweder überhaupt keine C₄-Kohlenwasserstoffe mehr enthält, oder das C₄-Kohlenwasserstoffe nur noch in solchen Mengen enthält, dass die erfindungsgemäß einzuhaltenden Grenzen für die Gehalte an Gesamt-C₄-Kohlenwasserstoffen, Gesamt-Butenen sowie Buten-1 im Gasgemisch 2 erfüllt werden. Welcher Gehalt an welchen der möglichen C₄-Kohlenwasserstoffe im Roh-Propan dabei noch mit dem erfindungs-

45

10

gemäßen Verfahren verträglich ist, hängt u.a. von den für den ersten Schritt des Verfahrens angewandten spezifischen Randbedingungen ab und kann vom Fachmann, an diese spezifischen Randbedingungen jeweils angepasst, in wenigen Vorversuchen ermittelt werden.

Eine gegebenenfalls erforderliche Abtrennung von C₄-Kohlenwasserstoffen aus käuflich erworbenem Roh-Propan kann in an sich bekannter Weise z.B. rektifikativ vorgenommen werden. Selbstredend kommen auch alle anderen Trennverfahren wie z.B. Adsorption/Desorption (z.B. Druckwechseladsorption), Extraktion und/oder Absorption/Desorption zusätzlich in Betracht.

Ergänzend und/oder alternativ können aus dem Gasgemisch 1 vorab seiner erfindungsgemäßen Weiterverwendung als Gasgemisch 1' C₄-Kohlenwasserstoffe im allgemeinen und Buten-1 bzw. Butene im besonderen soweit abgetrennt werden, bis die erfindungsgemäß einzuhaltenden Grenzen erreicht bzw. unterschritten sind. Diese Maßnahme ist z.B. dann angebracht, wenn im Verlauf des Oxidehydrier- bzw. Dehydrierschrittes z.B. durch Disproportionierung und/oder Metathese die störenden C₄-Kohlenwasserstoffe z.B. aus Propan erst gebildet werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist u.a. dann erhöht, wenn für den ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (im Fall einer katalytischen Dehydrierung) die Teilmengenkreisgasfahrweise der DE-A 10211275 angewendet wird. Als Trennverfahren können dabei z.B. die in der DE-A 10131297 beschriebene Kombination aus Absorption und Desorption bzw. Strippen (bevorzugt als Druckabsorption), Druckwechseladsorption, rektifikative und/oder extraktive Verfahren angewendet werden. Im Fall einer Strippung ist darauf zu achten, dass über das verwendete Strippgas keine C₄-Kohlenwasserstoffe eingeführt werden.

Wird das (z.B. aus dem Produktgasgemisch einer katalytischen Dehydrierung absorptiv entnommene) im Absorptionsmittel angereichert enthaltene Propan und Propen mittels Luft freigestrippt, kann eine der erfindungsgemäßen Verfahrenskonstellationen vorliegen, bei der das durch das Freistrippen erzeugte Gasgemisch 1' bei geschickter Wahl der Strippgasmenge unmittelbar für die partielle Gasphasen-Partialoxidation und/oder die partielle Gasphasen-Ammonoxidation verwendbar und damit mit dem Gasgemisch 2 identisch ist. In der Regel wird in diesem Fall der Gehalt an von Propan, Propen und Sauerstoff verschiedenen Komponenten im Gasgemisch 1' 35 bis 55 Vol.-% betragen. Im Fall der erfindungsgemäßen Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure ist eine solche Verfahrensweise bevorzugt.

11

Selbstredend kann im Rahmen der angesprochenen Abtrennungen von C₄-Kohlenwasserstoffen auch eine Abtrennung anderer, von Propan und Propylen verschiedenen Bestandteilen einhergehen. Natürlich können auch Teilmengen an Propan und/oder Propylen jeweils mitab-
5 getrennt werden.

Erfindungsgemäß zweckmäßig wird man die angesprochenen Trennverfahren gezielt auf eine Abtrennung der C₄-Kohlenwasserstoffe richten, um den insgesamt erforderlichen Trennaufwand und damit die
10 Minderung der Wirtschaftlichkeit zu begrenzen.

D.h. im Normalfall wird ein Gasgemisch 1' beim erfindungsgemäßen Verfahren noch wenigstens $\geq 0,1$ Vol.-%, häufig $\geq 0,2$ Vol.-%, oder $\geq 0,3$ Vol.-% bzw. $\geq 0,4$ Vol.-%, oder $\geq 0,5$ Vol.-%, vielfach
15 $\geq 0,6$ Vol.-%, oder $\geq 0,8$ Vol.-% bzw. ≥ 1 Vol.-%, oft ≥ 2 Vol.-%, oder ≥ 3 Vol.-% bzw. ≥ 5 Vol.-%, durchaus üblich ≥ 10 Vol.-%, oder ≥ 15 Vol.-% bzw. ≥ 20 Vol.-%, oder ≥ 25 Vol.-%, oder ≥ 30 Vol.-%, oder ≥ 35 Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthalten.

20 Im Regelfall wird der Anteil an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen im Gasgemisch 1' beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch ≤ 80 Vol.-%, bzw. ≤ 70 Vol.-%, oder ≤ 60 Vol.-%, oder ≤ 50 Vol.-%, oder ≤ 40 Vol.-% betragen.

25 Erfindungsgemäß von Vorteil ist es, wie bereits gesagt, wenn die bisher angesprochenen Abtrennungen so durchgeführt werden, daß das Gasgemisch 2 nicht nur die erfindungsgemäß geeigneten Gesamtgehalte an C₄-Kohlenwasserstoffen sondern gleichzeitig einen
30 Gehalt an Buten-1 aufweist, der ≤ 1 Vol.-%, oder $\leq 0,9$ Vol.-% etc. beträgt.

D.h., die Ziele der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden insbesondere dann erreicht, wenn für das Gasgemisch 2 wenigstens
35 eine für den Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen gesetzte erfindungsgemäße Grenze und gleichzeitig eine für den Buten-1-Gehalt in dieser Schrift gesetzte Grenze erfüllt ist.

Mit anderen Worten sind erfindungsgemäß geeignete Gasgemische 2
40 z.B. solche, für die gleichzeitig erfüllt ist

- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol.-% und Gehalt an Buten-1 ≤ 1 Vol.-%; oder
- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2 Vol.-% und Gehalt an Buten-1 ≤ 1 Vol.-%; oder
- 45 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol.-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,5$ Vol.-%; oder

12

- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,5$ Vol.-%; oder
 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,75$ Vol.-%; oder
 - 5 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,75$ Vol.-%; oder
 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,4$ Vol.-%; oder
 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,4$ Vol.-%; oder
 - 10 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 1 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,4$ Vol.-%; oder
 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,3$ Vol.-%; oder
 - 15 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,3$ Vol.-%; oder
 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 1 Vol-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,3$ Vol.-%; usw..
- 20 Besonders günstig sind für das erfindungsgemäße Verfahren Gasgemische 2, für die gleichzeitig zusätzlich wenigstens eine in dieser Schrift gesetzte Grenze für den Gesamtgehalt an Butenen im Gasgemisch 2 erfüllt ist.
- 25 Mit anderen Worten sind erfindungsgemäß geeignete Gasgemische 2 insbesondere solche, für die gleichzeitig erfüllt ist
- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-% und Gehalt an Buten-1 ≤ 1 Vol.-%; oder
 - 30 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,75$ Vol.-%; oder
 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,5$ Vol.-%; oder
 - 35 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gesamtgehalt an Butenen ≤ 1 Vol.-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,3$ Vol.-%; oder
 - 40 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,75$ Vol.-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,5$ Vol.-%; oder
 - Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol-% und Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,5$ Vol.-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,5$ Vol.-%; oder
 - 45

13

- Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2 Vol.-% und Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,5$ Vol.-% und Gehalt an Buten-1 $\leq 0,5$ Vol.-%; usw..

5 Erfindungsgemäß besonders günstig sind dabei Verfahren, bei denen nicht nur die vorgenannten Kombinationen von Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen und Gesamtgehalt an Butenen sowie gegebenenfalls Buten-1-Gehalt im Gasgemisch 2 erfüllt sind, sondern gleichzeitig ein Gasgemisch 1' verwendet wird, das noch wenigstens $\geq 0,1$ Vol.-%, oder $\geq 0,2$ Vol.-%, oder $\geq 0,3$ Vol.-%, oder $\geq 0,4$ Vol.-%, oder $\geq 0,5$ Vol.-%, oder $\geq 0,6$ Vol.-%, oder $\geq 0,8$ Vol.-%, oder ≥ 1 Vol.-%, oder ≥ 2 Vol.-%, oder ≥ 3 Vol.-%, oder ≥ 5 Vol.-%, oder ≥ 10 Vol.-%, oder ≥ 15 Vol.-%, oder ≥ 20 Vol.-%, oder ≥ 25 Vol.-%, oder ≥ 30 Vol.-%, (meist aber ≤ 80 Vol.-%, oder ≤ 70 Vol.-%, oder ≤ 60 Vol.-%, oder ≤ 50 Vol.-%) an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthalten.

Die im Rahmen dieser Erfindung durchgeführten Studien ergaben ferner, daß es für das erfindungsgemäße Verfahren im Sinne einer Vermeidung von unerwünschter Vollverbrennung an Propylen bei der Partialoxidation und/oder -ammoxidation generell günstig ist, wenn der Propangehalt im Gasgemisch 2 ein vergleichsweise begrenzter ist. Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der Propangehalt im Gasgemisch 2 ≤ 60 Vol.-%, oder ≤ 50 Vol.-%. Besonders günstig sind Propangehalte im Gasgemisch 2 von 20 bis 40 Vol.-%, z.B. etwa 30 Vol.-%.

Läßt man einen für die Nitrilerzeugung gegebenenfalls mitzuverwendenden Ammoniakgehalt außer acht, (d.h., berücksichtigt ihn auch nicht in der Bezugsbasis für die Vol.-%), sind für das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel geeignete Gasgemische 2 daher solche, die einerseits die erfindungsgemäßen Grenzen bezüglich ihres Gehalts an Gesamt-C₄-Kohlenwasserstoff, bevorzugt zusätzlich an 1-Buten und besonders bevorzugt zusätzlich an Gesamtbuten erfüllen und andererseits die nachfolgenden Gehalte aufweisen:

7 bis 15 Vol.-% O₂
5 bis 10 Vol.-% Propylen,
15 bis 40 Vol.-% Propan, häufig 25 bis 35 Vol.-%,
25 bis 60 Vol.-% Stickstoff, häufig 40 bis 60 Vol.-%,
1 bis 5 Vol.-% Summe aus CO, CO₂ und H₂O und
0 bis 5 Vol.-% sonstige Bestandteile.

45

14

Die vorstehende Aussage trifft insbesondere dann zu, wenn das Gasgemisch 2 für eine heterogen katalysierte Partialoxidation des im Gasgemisch 2 enthaltenen Propylen zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure verwendet wird.

5

Im übrigen kommen für alle vom erfindungsgemäßen Verfahren umfaßten heterogen katalysierten Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen des Propylens als Gasgemische 2 vor allem solche in Betracht, die, läßt man einen gegebenenfalls enthaltenen

10 NH_3 -Gehalt für die Nitrilbildung wiederum unberücksichtigt (auch in der Bezugsbasis), in folgendem Zusammensetzungsraster liegen:

	H_2O	≤ 60 Vol.-%, meist ≤ 20 Vol.-%, in der Regel 0 bis 5 Vol.-%;
15	N_2	≤ 80 Vol.-%, meist ≤ 70 Vol.-%, in der Regel 40 bis 60 Vol.-%;
	O_2	bis zu 20 Vol.-%, meist 2 bis 20 Vol.-%, in der Regel 5 bis 15 Vol.-%;
	CO	≤ 2 Vol.-%, meist ≤ 1 Vol.-%, in der Regel 0 bis 0,5 Vol.-%;
20	CO_2	≤ 5 Vol.-%, meist ≤ 3 Vol.-%, in der Regel 0 bis 2 Vol.-%;
	Ethan	≤ 10 Vol.-%, meist ≤ 5 Vol.-%, in der Regel 0 bis 2 Vol.-%;
25	Ethylen	≤ 5 Vol.-%, meist ≤ 2 Vol.-%, in der Regel 0 bis 0,5 Vol.-%;
	Methan	≤ 5 Vol.-%, meist ≤ 2 Vol.-%, in der Regel 0 bis 0,2 Vol.-%;
	Propan	> 0 , ≤ 50 Vol.-%, meist 10 bis 50 Vol.-%, in der Regel 20 bis 40 Vol.-%;
30	Cyclopropan	$\leq 0,1$ Vol.-%, meist $\leq 0,05$ Vol.-%, in der Regel 0 bis 150 Vol.ppm;
	Propin	$\leq 0,1$ Vol.-%, meist $\leq 0,05$ Vol.-%, in der Regel 0 bis 150 Vol.ppm;
35	Propadien	$\leq 0,1$ Vol.-%, meist $\leq 0,05$ Vol.-%, in der Regel 0 bis 150 Vol.ppm;
	Propylen	> 0 , ≤ 30 Vol.-%, meist ≥ 2 , ≤ 20 Vol.-%, in der Regel 5 bis 10 Vol.-%;
	H_2	≤ 30 Vol.-%, meist ≤ 20 Vol.-%, in der Regel 0 bis 10 Vol.-%;
40	iso-Butan	≤ 3 Vol.-%, bevorzugt ≤ 2 Vol.-%, häufig 0,1 bis 1 Vol.-%;
	n-Butan	≤ 3 Vol.-%, bevorzugt ≤ 2 Vol.-%, häufig 0,1 bis 1 Vol.-%;
45	trans-Buten-2	≤ 1 Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Vol.-%, häufig $\geq 0,003$ Vol.-%, $\leq 0,1$ Vol.-%;

15

- cis-Buten-2 ≤ 1 Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Vol.-%, häufig $\geq 0,003$ Vol.-%, $\leq 0,1$ Vol.-%;
- Buten-1 ≤ 1 Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Vol.-%, häufig $\geq 0,003$ Vol.-%, $\leq 0,1$ Vol.-%;
- 5 iso-Buten ≤ 1 Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Vol.-%, häufig $\geq 0,003$ Vol.-%, $\leq 0,1$ Vol.-%;
- Butadien 1,3 ≤ 1 Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Vol.-%, häufig $\geq 0,003$ Vol.-%, $\leq 0,1$ Vol.-%;
- Butadien 1,2 ≤ 1 Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Vol.-%, häufig ≥ 0 bis 0,1 Vol.-%;
- 10 1-Butin $\leq 0,5$ Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,3$ Vol.-%, häufig 0 bis 0,1 Vol.-%; und
- 2-Butin $\leq 0,5$ Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,3$ Vol.-%, häufig 0 bis 0,1 Vol.-%.

15

Erfindungsgemäß geeignete Gasmischungen 2 sind auch solche, die nicht nur die vorgenannten Spezifikationen, sondern gleichzeitig auch noch die folgenden Spezifikationen erfüllen:

- 20 sonstige ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe insgesamt $\leq 0,5$ Vol.-%, bevorzugt $\leq 0,3$ Vol.-%, häufig 0 bis 0,1 Vol.-%;

C₅-Kohlenwasserstoffe insgesamt $\leq 0,1$ Vol.-%, meist $\leq 0,05$ Vol.-%, in der Regel 0 bis 300 Vol. ppm;

25

C₆-bis C₈-Kohlenwasserstoffe insgesamt ≤ 200 Vol.ppm, meist ≤ 150 Vol.ppm, in der Regel 0 bis 30 Vol.ppm;

Aceton ≤ 100 Vol.ppm;

30

C₁-bis C₄-Alkohole ≤ 100 Vol.ppm;

C₂-bis C₄-Aldehyde ≤ 100 Vol.ppm;

- 35 Acetylen ≤ 10 Vol.ppm;

Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen insgesamt (berechnet als Ni(CO)₄) ≤ 100 Vol.ppm;

- 40 ionogenes Chlor ≤ 1 mg/kg, in der Regel 0 bis 0,2 mg/kg;

Cl enthaltende Verbindungen insgesamt und ausgedrückt als Cl ≤ 1 mg/kg, in der Regel 0 bis 0,2 mg/kg;

- 45 F enthaltende Verbindungen insgesamt und ausgedrückt als F ≤ 1 mg/kg, in der Regel 0 bis 0,2 mg/kg; und

16

S enthaltende Verbindungen insgesamt und ausgedrückt als S
≤ 10 mg/kg, häufig 0 bis 1 mg/kg, in der Regel 0 bis 0,1 mg/kg;

mit der Maßgabe, daß in allen vorgenannten Fällen der Gesamt-
5 gehalt aller C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 3 Vol.-% (besonders bevor-
zugt ≤ 2 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 Vol.-%) und be-
sonders bevorzugt gleichzeitig der Gesamtgehalt an Butenen
≤ 1 Vol.-% (bevorzugt ≤ 0,75 Vol.-% und besonders bevorzugt
≤ 0,5 Vol.-%) beträgt.

10

Nicht spezifizierte Verbindungen (Bestandteile) sind in den
erfindungsgemäßen Gasgemischen 2 bevorzugt nicht enthalten, d.h.,
nicht nachweisbar.

15 Derartige Gasgemische 2 sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens, insbesondere bei Anwendung der erwähnten Trennverfahren
zur Überführung von Gasgemischen 1 in erfindungsgerechte Gasgemi-
sche 1', in aller Regel auch dann erhältlich, wenn man im ersten
Schritt Roh-Propane verwendet, die C₄-Kohlenwasserstoffe, z.B. bis
20 zu 6 Vol.-% (z.B. 0,1 Vol.-% oder 0,5 Vol.-% bis 6 Vol.-%) ent-
halten, insbesondere wenn sie die folgende Spezifikation erfül-
len:

Gehalt an Propan ≥ 90 Vol.-%, meist ≥ 93 Vol.-%, in der Regel
25 ≥ 95 Vol.-%;

Gehalt an Propan und Propylen ≤ 99,75 Vol.-%, oder ≤ 99,5 Vol.-%,
meist ≤ 99 Vol.-% oder ≤ 98 Vol.-%, in der Regel ≤ 97 Vol.-%;

30 Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 6 Vol.-%, meist
≤ 5 Vol.-%, in der Regel ≤ 4 Vol.-%; häufig aber ≥ 0,5 Vol.-%,
oder ≥ 1 Vol.-%, manchmal ≥ 2 Vol.-%, oder teilweise ≥ 3 Vol.-%;

Gehalt an Buten-1 ≤ 0,5 Vol.-%, meist ≤ 0,3 Vol.-%, in der Regel
35 ≤ 0,1 Vol.-%; häufig aber ≥ 5 Vol.ppm, manchmal ≥ 10 Vol.ppm,
oder teilweise ≥ 20 Vol.ppm;

Gesamtgehalt an Butenen ≤ 0,5 Vol.-%, meist ≤ 0,3 Vol.-%, in der
Regel ≤ 0,1 Vol.-%; häufig aber ≥ 10 Vol.ppm, manchmal
40 ≥ 20 Vol.ppm, oder teilweise ≥ 30 Vol.ppm;

Gehalt an Ethan ≤ 10 Vol.-%, meist ≤ 5 Vol.-%, in der Regel 0 bis
2 Vol.-%;

45 Gehalt an Ethylen ≤ 5 Vol.-%, meist ≤ 2 Vol.-%, in der Regel 0
bis 0,5 Vol.-%;

17

Gehalt an Methan ≤ 5 Vol.-%, meist ≤ 2 Vol.-%, in der Regel 0 bis 0,2 Vol.-%;

Gehalt an Cyclopropan $\leq 0,1$ Vol.-%;

5

Gehalt an Propylen ≤ 10 Vol.-%, meist ≤ 5 Vol.-%, in der Regel ≤ 2 Vol.-%;

10 Gesamtgehalt an von Propan und Propylen verschiedenen C₃-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,3$ Vol.-%;

Gesamtgehalt an C₅-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,3$ Vol.-%; und

Gesamtgehalt an C₆- bis C₈-Kohlenwasserstoffen ≤ 600 Vol.ppm.

15

Erfindungsgemäß geeignete Roh-Propane sind auch solche, die nicht nur die vorgenannten Spezifikationen, sondern gleichzeitig auch noch die folgenden Spezifikationen erfüllen:

20 Gesamtgehalt an Sauerstoff enthaltenden organischen Verbindungen ≤ 300 Vol.ppm;

Gehalt an Acetylen ≤ 30 Vol.ppm;

25 Gehalt an inogenem Chlor ≤ 1 mg/kg;

Gesamtgehalt an Cl enthaltenden Verbindungen und ausgedrückt als Cl ≤ 1 mg/kg;

30 Gesamtgehalt an F enthaltenden Verbindungen und ausgedrückt als F ≤ 1 mg/kg;

Gesamtgehalt an S enthaltenden Verbindungen und ausgedrückt als S ≤ 10 mg/kg (bei katalytischen Dehydrierungen kann es zweckmäßig
35 sein, wenn das Reaktionsgasgemisch, bezogen auf darin enthaltenes Propan, 1 bis 1000 Vol.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Vol.-ppm, an Schwefel enthaltenden Verbindungen (z.B. H₂S und/oder Dimethylsulfid) enthält, da diese einerseits Stahlbestandteile (des Reaktors) wie Ni, Cr und Fe zu passivieren (was ein unerwünschtes
40 Cracken des Propanes mindert) und andererseits die verwendeten Katalysatoren zu aktivieren vermögen (vgl. „Catalytic dehydrogenation of lower alkanes, Resasco, Daniel E.; Haller, Gary L., University Oklahoma, USA, Catalysis (1994), 11, 379-411“);

45

mit der Maßgabe, dass der Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen bevorzugt ≤ 3 Vol.-%, oder $\leq 2,5$ Vol.-%, oder ≤ 2 Vol.-% und besonders bevorzugt gleichzeitig der Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,1$ Vol.-% beträgt.

5

Die unter der Maßgabe definierten Spezifikationen des Roh-Propan eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel dann, wenn das Gasgemisch 1 als solches als Bestandteil eines Gasgemisches 2 einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation und/oder einer partiellen Gasphasen-Ammonoxidation das im Gasgemisch 1 enthaltenen Propylen unterworfen wird. Dabei wirkt es sich vorteilhaft aus, dass im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ein limitierter Oxidehydrier- und/oder Dehydrierumsatz insgesamt erfindungsgemäß günstig ist. In der Regel liegt dieser Umsatz, bei jedem einzelnen enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoff, bei Werten ≥ 5 mol.-%, aber ≤ 30 mol.-%, häufig ≤ 25 mol.-% und vielfach ≤ 20 mol.-%.

Normalerweise enthalten die vorstehend spezifizierten, für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten, Roh-Propane wenigstens 0,25 Vol.-%, oder wenigstens 0,5 Vol.-%, oder wenigstens 1, Vol.-%, häufig wenigstens 1,5 Vol.-% oder wenigstens 2 Vol.-% und vielfach wenigstens 2,5 Vol.-% oder wenigstens 3 Vol.-% an von Propan und Propylen verschiedenen Bestandteilen (jedoch ≤ 10 Vol.-%, meist ≤ 7 Vol.-% und in der Regel ≤ 5 Vol.-% dieser Bestandteile). Diese Fremdgehalte gelten meist auch für andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Roh-Propane, z.B. solche, die frei von C₄-Kohlenwasserstoffen sind. Diese können aber auch bis zu 6 Vol.-% an C₄-Kohlenwasserstoffen enthalten (z.B. 0,1 oder 0,5 Vol.-% bis 6 Vol.-%). Außerdem und gleichzeitig können sie bis zu 0,5 Vol.-% an Butenen (z.B. 5 Vol.ppm bis 0,5 Vol.-%) enthalten. Ferner können sie außerdem gleichzeitig bis zu 0,5 Vol.-% an Buten-1 (z.B. 5 Vol.ppm bis 0,5 Vol.-%) enthalten.

35

Erfindungsgemäß besonders geeignete Roh-Propane sind auch solche, die nicht nur die vorgenannten Spezifikationen, sondern gleichzeitig auch noch die folgenden Spezifikationen erfüllen:

40

Ag ≤ 1 µg/kg;
Al ≤ 10 µg/kg;
As ≤ 1 µg/kg;
Au ≤ 1 µg/kg;
Ba ≤ 1 µg/kg;

45

Be ≤ 1 µg/kg;
Bi ≤ 1 µg/kg;
Ca ≤ 2 µg/kg;

	$\text{Cd} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Co} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Cr} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Cu} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
5	$\text{Fe} \leq 10 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Ga} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Ge} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Hg} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{In} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
10	$\text{Ir} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{K} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Li} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Mg} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Mn} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
15	$\text{Mo} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Na} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Nb} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Ni} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Pb} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
20	$\text{Pd} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Pt} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Rh} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Sb} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Sn} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
25	$\text{Sr} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Ta} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Ti} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{Tl} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
	$\text{V} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$
30	$\text{Zn} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg};$ und
	$\text{Zr} \leq 1 \text{ } \mu\text{g/kg}.$

Erfindungsgemäß ganz besonders geeignete Roh-Propane sind solche, die nicht nur gleichzeitig die vorgenannten Spezifikationen, sondern gleichzeitig auch noch die folgenden Spezifikationen erfüllen.

	Massendichte bei 20°C = $500 \pm 2,0 \text{ kg/m}^3$;
	Dampfdruck bei 20°C = $7,6 \pm 0,2 \text{ bar}$;
40	Wasser $\leq 10 \text{ mg/kg}$;
	Verdampfungsrückstand $\leq 2 \text{ mg/kg}$.

Die angegebenen Spezifikationen beziehen sich auf Bestimmungen mittels Gaschromatographie und mittels Atomabsorptions-
45 spektroskopie. Der Verdampfungsrückstand bezieht sich auf gravi-

20

metrische Bestimmung. Er besteht in der Regel aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (z.B. green oil).

Nicht spezifizierte Bestandteile sind in den erfindungsgemäß
5 bevorzugt geeigneten Roh-Propanen bevorzugt nicht enthalten, d.h., nicht nachweisbar.

Von besonderer Bedeutung ist die erfindungsgemäße Verfahrensweise dann, wenn sie in Kreisfahrweise angewandt wird.

10

In diesem Fall wird aus dem Produktgasgemisch der Gasphasen-Partialoxidation und/oder -ammoxidation nach einem der bekannten Trennverfahren das gewünschte Zielprodukt abgetrennt, und wenigstens in diesem Produktgasgemisch enthaltenes nicht umgesetztes
15 Propan, in der Regel gemeinsam mit darin enthaltenem nicht umgesetztem Propylen, in den Oxidehydrier- und/oder Dehydrierschritt und/oder in die Gasphasen-Partialoxidation und/oder -ammoxidation rückgeführt. Üblicherweise erfolgt diese Rückführung (Kreisführung) des Propanes und Propylens als Bestandteil des nach der
20 Zielproduktabtrennung verbleibenden Restgases, ohne dass selbiges zwischenbehandelt wird, oder, wenn es zwischenbehandelt wird (z.B. Abtrennung von darin enthaltenem CO, CO₂, H₂ und/oder O₂ vor Rückführung), wird diese Zwischenbehandlung nur mit begrenztem Aufwand betrieben. D.h., selbst wenn das eingesetzte Roh-Propan
25 nur geringe Anteile an C₄-Kohlenwasserstoffen wie z.B. n-Butan, iso-Butan, Buten-1 oder sonstigen Butenen enthält (z.B. Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen $\geq 0,01$ Vol.-%, evtl. bis 6 Vol.-%), können sich diese im Rahmen einer Kreisgasfahrweise im Gasgemisch 2 aufpegeln und die erfindungsgemäßen Grenzwerte überschreiten, wenn nicht besondere Maßnahmen ergriffen werden. Diese
30 Maßnahmen können z.B. darin bestehen, dass aus dem nach der Zielproduktabtrennung verbleibenden Restgas die C₄-Kohlenwasserstoffe rektifikativ und/oder durch Absorption/Desorption und/oder Strippung und/oder durch Adsorption/Desorption und/oder durch
35 Kondensation und/oder durch Membranverfahren spezifisch abgetrennt werden und erst das danach verbleibende, Propan und Propylen enthaltende Restgas im Kreis gefahren wird.

Die EP-A 938463 erachtete einen solchen Trennschritt als nicht
40 erforderlich, obwohl sie empfiehlt, das Gasgemisch 1 als solches für die Partialoxidation einzusetzen, und für den ersten Schritt Roh-Propane von im wesentlichen beliebiger Reinheit einzusetzen.

Alternativ zu einer Kreisgasfahrweise können die erwähnten Restgase zur Vermeidung von unerwünschten Aufpegelungen von C₄-Kohlenwasserstoffen auch anderen Verwendungszwecken zugeführt werden.
45 Beispielsweise können sie samt des darin enthaltenen Propanes und

Propylens für Zwecke der Stromerzeugung verbrannt und/oder zur Herstellung von Synthesegas u.ä. verwendet werden.

Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren wie die verschiedenen im Stand der Technik beschriebenen Grundvarianten durchgeführt werden.

D.h., in der einfachsten Variante werden alle Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer einzigen Reaktionszone und an einer in selbiger befindlichen Katalysatorbeschickung durchgeführt, wie es z.B. in den Schriften EP-A 608838, EP-A 529853, DE-A 19835247, EP-A 895809, JP-A 7-232071, JP-A 11-169716, EP-A 1192987, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, EP-A 767164, DE-A 10029338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-574719, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 3423262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745, DE-A 10046672, DE-A 10118814, DE-A 10119933, JP-A 2000/143244, EP-A 318295, EP-A 603836, DE-A 19832033, DE-A 19836359, EP-A 962253, DE-A 10119933, DE-A 10051419, DE-A 10046672, DE-A 10033121, DE-A 101 459 58, DE-A 10122027, EP-A 1193240 und der in diesen Schriften zitierten Literatur gelehrt wird.

Bei der zu verwendenden Aktivmasse der Katalysatorbeschickung handelt es sich im wesentlichen um Multimetalloxidmassen, die die Elemente Mo, V, wenigstens eines der beiden Elemente Te und Sb, und wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au und In in Kombination enthalten.

Bevorzugt enthält die Kombination dabei aus der letzten Elementgruppe die Elemente Nb, Ta, W und/oder Ti und besonders bevorzugt das Element Nb.

Bevorzugt enthalten die relevanten Multimetalloxidaktivmassen die vorgenannte Elementkombination in der Stöchiometrie I

$$\text{Mo}_1\text{V}_b\text{M}_c^1\text{M}_d^2 \quad (\text{I}),$$

mit

$\text{M}^1 = \text{Te und/oder Sb},$

$\text{M}^2 = \text{wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassen Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au und In,}$

b = 0,01 bis 1,
c = > 0 bis 1, und
d = > 0 bis 1.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugt ist $M^1 = \text{Te}$ und $M^2 = \text{Nb, Ta, W}$ und/oder Ti . Vorzugsweise ist $M^2 = \text{Nb}$.

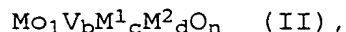
Der stöchiometrische Koeffizient b beträgt mit Vorteil 0,1 bis 0,6. In entsprechender Weise beläuft sich der Vorzugsbereich für
10 den stöchiometrischen Koeffizienten c auf 0,01 bis 1 bzw. auf 0,05 bis 0,4 und günstige Werte für d betragen 0,01 bis 1 bzw. 0,1 bis 0,6.

Erfindungsgemäß besonders günstig ist es, wenn die stöchiometrischen Koeffizienten b, c und d simultan in den vorgenannten
15 Vorzugsbereichen liegen.

Das Vorgenannte gilt insbesondere dann, wenn die Aktivmasse der Katalysatorbeschickung hinsichtlich ihrer von Sauerstoff verschiedenen Elemente aus einer vorgenannten Elementkombination besteht.
20

Dies sind dann insbesondere die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie II

25



wobei die Variablen die bezüglich der Stöchiometrie I angeführte Bedeutung aufweisen und n = eine Zahl ist, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in
30 (II) bestimmt wird.

Ferner werden bei der Einzonenfahrweise für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt solche Multimetalloxidaktivmassen eingesetzt, die einerseits entweder eine der vorgenannten Elementkombinationen enthalten oder, bezüglich der von Sauerstoff verschiedenen Elemente, aus ihr bestehen und gleichzeitig ein Röntgendiffraktogramm aufweisen, das Beugungsreflexe h und i zeigt, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2Θ) $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h) und
40 $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) liegen (alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom : 40mA,, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2Θ) :
45

23

0,02°, Meßzeit je Schritt : 2,4s, Detektor : Scintillationszählrohr).

Die Halbwertsbreite dieser Beugungsreflexe kann dabei sehr klein
5 oder auch sehr ausgeprägt sein.

Besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren diejenigen der vorgenannten Multimetalloxidaktivmassen, deren Röntgendiffraktogramm zusätzlich zu den Beugungsreflexen h und i
10 einen Beugungsreflexes k aufweist, dessen Scheitelpunkt bei $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegt.

Unter den letzteren sind wiederum jede erfindungsgemäß bevorzugt, bei denen der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist, und ganz besonders bevorzugt sind jene, bei denen die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k gleichzeitig jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k und die Intensität P_i des Beugungsreflexes i die Beziehung $0,2 \leq R \leq 0,85$, besser $0,3 \leq R \leq 0,85$, bevorzugt $0,4 \leq R \leq 0,85$, besonders bevorzugt $0,65 \leq R \leq 0,85$, noch mehr bevorzugt $0,67 \leq R \leq 0,75$ und ganz besonders bevorzugt $R = 0,70$ bis $0,75$ bzw. $R = 0,72$ erfüllen, in der R das durch die Formel
20

25

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist. Bevorzugt weisen die vorgenannten Röntgendiffraktogramme keinen Beugungsreflex auf, dessen
30 Maximum bei $2\Theta = 50 \pm 0,3^\circ$ liegt.

Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, der DE-A 10122027, sowie die in der DE-A 10051419 und
35 DE-A 10046672 niedergelegte Definition. Das gleiche gilt für die Definition der Halbwertsbreite.

Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthalten die vorgenannten Röntgendiffraktogramme von erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzenden Multimetalloxidaktivmassen noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2Θ) liegen:

- 9,0 \pm 0,4° (l)
45 6,7 \pm 0,4° (o) und
7,9 \pm 0,4° (p).

24

Günstig ist es ferner, wenn das Röntgendiffraktogramm zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkt beim Beugungswinkel (2Θ) = $45,2 \pm 0,4^\circ$ (q) liegt.

- 5 Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm auch noch die Reflexe $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m) und $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n).

- Es ist ferner günstig, wenn die in den Formeln I und II definierten Elementkombinationen als reine i-Phase vorliegen. Enthält die
- 10 katalytisch aktive Oxidmasse auch noch k-Phase, enthält ihr Röntgendiffraktogramm neben den oben genannten noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2Θ) liegen: $36,2 \pm 0,4^\circ$ (m) und $50 \pm 0,4^\circ$ (die Begriffe i- und k-Phase werden in dieser Schrift wie in der DE-A 10122027 und
- 15 DE-A 10119933 festgelegt verwendet).

Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden

- 20 Intensitäten aufweisen:

- i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;
l: 1 bis 30;
m: 1 bis 40;
25 n: 1 bis 40;
o: 1 bis 30;
p: 1 bis 30 und
q: 5 bis 60.

- 30 Enthält das Röntgendiffraktogramm von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel $\leq 1^\circ$.

- Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß zu verwendenden
- 35 Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel II oder von Multimetalloxidaktivmassen, die Elementkombinationen der allgemeinen Formel I enthalten beträgt vielfach 1 bis 30 m²/g (BET-Oberfläche, Stickstoff), vor allem dann, wenn ihr Röntgendiffraktogramm wie beschrieben gestaltet ist.

40

- Die Herstellung der beschriebenen Multimetalloxidaktivmassen findet sich im Zusammenhang mit diesen zitierten Stand der Technik. Dazu zählen insbesondere die DE-A 10122027, die DE-A 10119933, DE-A 10033121, die EP-A 1192987, die
- 45 DE-A 10029338, die JP-A 2000-143244, die EP-A 962253, die EP-A 895809, die DE-A 19835247, die WO 00/29105, die WO 00/29106, die EP-A 529853 und die EP-A 608838 (in allen Ausführungsbeispiele

25

len der beiden letztgenannten Schriften ist als Trocknungsmethode die Sprühtrocknung anzuwenden; z.B. mit einer Eingangstemperatur von 300 bis 350°C und einer Ausgangstemperatur von 100 bis 150°C; Gegenstrom oder Gleichstrom).

5

Die beschriebenen Multimetalloxidativmassen können als solche (d.h. in Pulverform) oder zu geeigneten Geometrien geformt (vgl. z.B. die Schalenkatalysatoren der DE-A 10051419 sowie die geometrischen Varianten der DE-A 10122027) für die Einzonengestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden. Sie eignen sich insbesondere zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure sowie zur Herstellung von Acrylnitril.

15 Basis für die Einzonenfahrweise ist, daß die zu verwendenden Katalysatoren alle Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens zu katalysieren in der Lage sind.

Sie kann sowohl in einem Katalysatorfestbett oder in einem Katalysatorwirbelbett bzw. Fließbett (Wanderbett) durchgeführt werden. Entsprechende Verfahrensbeschreibungen finden sich in den Schriften des Standes der Technik. Wird das erfindungsgemäße Verfahren z.B. zur Herstellung von Acrylsäure in der Einzonenfahrweise als Festbettreaktion ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontakt-

20 rohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel eine Salzsäuremelze geführt. Alternativ kann auch ein Thermoplattenreaktor eingesetzt werden, wobei sich die Katalysatorbeschickung als ebene Anordnung zwischen Kühlplatten befindet.

30

Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reaktor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Rohrbündelreaktoren offenbaren z.B. die Schriften EP-A 700714 und EP-A

35 700893.

Die verschiedenen möglichen Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangsgemisches für die Einzonenvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens können dem im Zusammenhang mit dieser Verfahrens-

45 variante zitierten Stand der Technik entnommen werden.

26

Für die Herstellung von Acrylsäure bewegt sich die Zusammensetzung des Reaktionsgasausgangsgemisches in typischer Weise innerhalb des folgenden Rahmens (molare Verhältnisse):

- 5 Propan: Sauerstoff : H₂O: sonstige Bestandteile (vor allem inerte Verdünnungsgase) =
1: (0,1-10): (>0-50): (>0-50).

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis

- 10 1: (0,5-5): (1-30): (1-30).

- Die vorgenannten Bereiche gelten insbesondere dann, wenn als sonstige Bestandteile überwiegend molekularer Stickstoff eingesetzt wird. Die Reaktionstemperatur beträgt typisch 250 bis 550°C (die
15 Bedingungen für die Ammoxidation sind vergleichbar, sieht man davon ab, daß das Reaktionsgasgemisch zusätzlich Ammoniak umfaßt (vgl. z.B. EP-A 929853).

- Die Belastung einer Festbettkatalysatorbeschickung mit Propan
20 kann bei der Einzonenvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens z.B. 10 bis 500 Nl/l (Festbett) ·h betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 100 bis 10000 Nl/l·h, vielfach im Bereich 500 bis 5000 Nl/l·h.
- 25 Aus dem resultierenden Produktgasgemisch kann das Zielprodukt, z.B. Acrylsäure, in an sich bekannter, wie z.B. in der DE-A 10122027 beschriebener, Weise abgetrennt werden. D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure z.B. durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organi-
30 schen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ
35 bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierende Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 10053086, DE-A 19627847, DE-A 19740253, DE-A 19740252, DE-A 19606877 und DE-A 19740253 beschrieben ist. Das dabei
40 resultierende Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

- Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgas-
45 gemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan und gegebenenfalls nicht umgesetztes Propylen.

27

Je nach dem Gehalt dieses Restgasgemisches an Buten-1, an Gesamtbutenen und an Gesamt-C₄-Kohlenwasserstoffen und verwendeter Sauerstoffquelle (ob reiner Sauerstoff, ein Sauerstoff enthaltendes Inertgas oder Luft), kann das Restgasgemisch als solches
5 rückgeführt werden. Gegebenenfalls wird man es auch in zwei Teile identischer Zusammensetzung aufteilen und nur die eine Teilmenge rückführen und die andere Teilmenge purgen (z.B. seiner Verbrennung oder einer anderweitigen Verwertung (z.B. Synthesegasherstellung zuführen)). Letzteres könnte selbstredend auch mit der
10 Gesamtmenge des Restgasgemisches erfolgen.

Bei erhöhten Anteilen der erfindungsgemäß unerwünschten C₄-Komponenten und/oder erhöhten Anteilen sonstiger unerwünschter Komponenten im Restgasgemisch kann das im Restgasgemisch enthaltene
15 Propan und gegebenenfalls Propen, z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt (der Trennfaktor kann entsprechend gewählt werden) und anschließend in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt und mit dem Roh-Propan und sonstigen Bestandteilen des Reaktionsgasausgangsgemisches vereinigt werden. Gegebenenfalls
20 ist es jedoch unter erfindungsgemäßen Gesichtspunkten bereits ausreichend, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem vorzugsweise C₃-Kohlenwasserstoffe absorbierenden hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten). Durch nachfolgende Desorption und/oder
25 Strippung mit Luft (die als Sauerstoffquelle sowieso benötigt würde) kann das absorbierte Propan und gegebenenfalls Propen wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Selbstverständlich könnte die Acrylsäure aber auch nach der in der DE-A 10059122 beschriebenen Verfahrensweise aus dem
30 Produktgemisch abgetrennt werden. Die für die Einzonenfahrweise empfohlenen Multimetalloxidaktivmassen können selbstredend auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien wie Silicumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid verdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

35

Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen z.B. 6 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann
40 gemäß der DE-A 10122027 dabei vor oder nach der Calcination erfolgen. Selbstverständlich können für die erfindungsgemäße Einzonenfahrweise aber auch andere Katalysatorsysteme eingesetzt werden, wie sie z.B. die JP-A 3-170445 beschreibt.

45 Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer Reaktionszone verwirklicht, liegt einer der Fälle vor, bei denen das Gasgemisch 1 und das Gasgemisch 2 identisch sind. Vom erfindungsgemäßen

28

Verfahren wird dabei insbesondere dann Gebrauch gemacht, wenn im Produktgasgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens die erfindungsgemäßen Gehaltsgrenzen für C₄-Kohlenwasserstoffen überschritten sind.

5

Erfindungsgemäß bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in mehr als einer Reaktionszone verwirklicht, wie es z.B. die EP-A 938463, die EP-A 117146, die DE-A 3313573, die GB-A 2118939, die US-A 3161670, die WO 01/96270, die EP-A 731077, die

10 DE-A 19837520, die DE-A 19837517, die DE-A 19837519, die DE-A 19837518, die DE-A 19837520, die DE-A 10131297 und die DE-A 10211275 beschreiben.

Mehr als eine Reaktionszone meint dabei in erster Linie, daß wenigstens ein Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Bedingungen durchgeführt wird, die wenigstens teilweise unabhängig von jenen des wenigstens einen anderen Schrittes innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt werden können, oder, allerdings nur in zweiter Linie, daß innerhalb ein und desselben

20 Schritts längs des Reaktionspfads wenigstens teilweise voneinander unabhängige Reaktionsbedingungen verwirklicht werden (letzteres ist z.B. dann der Fall, wenn für einen Schritt sogenannte Mehrzonenfahrweisen (mit voneinander unabhängig einstellbaren Temperaturzonen) angewendet werden, wie es z.B. DE-A 19948241,

25 die DE-A 19927624, die DE-A 19910508, die DE-A 19910506 und die DE-A 19948248 beschreiben). D.h., umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren z.B. zwei Schritte, so könnte für den ersten Schritt z.B. ein anderer Katalysator bzw. eine andere Katalysatorbeschickung eingesetzt werden als für den zweiten Schritt. Oder

30 man könnte so vorgehen, daß bei Verwendung identischer Katalysatoren bzw. Katalysatorbeschickungen für beide Schritte die Reaktionstemperaturen für die beiden Schritte unabhängig voneinander gewählt und eingestellt werden können. Natürlich kann auch beides überlagert angewendet werden.

35

Der Vorteil der Mehrzonenfahrweise liegt darin begründet, dass sie prinzipiell eine verbesserte Anpassung der Reaktionsbedingungen an die Erfordernisse der einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglichen.

40

Dieser Vorteil ist von der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff wohlbekannt.

45

29

Sie verläuft längs der Reaktionskoordinate prinzipiell in zwei längs der Reaktionskoordinate aufeinanderfolgenden Schritten ab, von denen der erste zum Acrolein und der zweite vom Acrolein zur Acrylsäure führt.

5

Dieser Reaktionsablauf eröffnet in an sich bekannter Weise die Möglichkeit, die erfindungsgemäße Partialoxidation des im Gasgemisch 2 enthaltenen Propylen in zwei hintereinander angeordneten Oxidationszonen auszuführen, wobei in jeder der beiden Oxidationszonen der zu verwendende oxidische Katalysator in optimierender Weise angepaßt werden kann (diese Anpassungsmöglichkeit gestattet es auch, die Partialoxidation des Propylens auf der Höhe des Acroleins zu stoppen und das Acrolein zu isolieren). So wird für die erste Oxidationszone (Propylen → Acrolein) in der Regel ein Katalysator auf der Basis von die Elementkombination Mo-Bi-Fe enthaltenden Multimetalloxiden bevorzugt, während für die zweite Oxidationszone (Acrolein → Acrylsäure) normalerweise Katalysatoren auf der Basis von die Elementkombination Mo-V enthaltenden Multimetalloxiden bevorzugt werden (z.B. auch jene, die in dieser Schrift für die Einzonenfahrweise empfohlen wurden). Prinzipiell können aber diese beiden Reaktionsschritte in einer einzigen Reaktionszone und an einem einzigen Katalysator durchgeführt werden.

25 Ganz generell wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren in zweckmäßiger Weise den ersten Schritt in einer getrennten Reaktionszone durchführen.

Im Fall einer Oxidehydrierung des Propan kann diese als homogene und/oder heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Propan zu Propylen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase durchgeführt werden. Als Quelle des molekularen Sauerstoff kann dabei Luft, reiner molekularer Sauerstoff oder an molekularem Sauerstoff angereicherte Luft eingesetzt werden.

35

Gestaltet man die Reaktionszone als eine homogene Oxidehydrierung, so läßt sich diese prinzipiell so durchführen, wie es z.B. in den Schriften US-A 3,798,283, CN-A 1 105 352, Applied Catalysis, 70(2)1991, S. 175-187, Catalysis Today 13, 1992, S. 673-678 und in der Anmeldung DE-A 19 622 331 beschrieben ist. Eine zweckmäßige Sauerstoffquelle ist Luft. Die Temperatur der homogenen Oxidehydrierung wird zweckmäßigerweise im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600°C, besonders bevorzugt im Bereich von 400 bis 500°C liegend gewählt. Der Arbeitsdruck kann 0,5 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 10 bar betragen. Die Verweilzeit liegt üblicherweise bei 0,1 beziehungs-

weise 0,5 bis 20 Sekunden, vorzugsweise bei 0,1 beziehungsweise 0,5 bis 5 Sekunden.

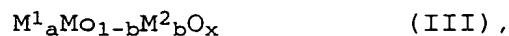
Als Reaktor kann zum Beispiel ein Rohrofen oder ein Rohrbündel-
5 reaktor verwendet werden, wie zum Beispiel ein Gegenstrom-Rohr-
ofen mit Rauchgas als Wärmeträger oder ein Rohrbündelreaktor mit
Salzschmelze als Wärmeträger. Das Propan zu Sauerstoff-Verhältnis
im Ausgangsgemisch beträgt vorzugsweise 0,5:1 bis 40:1, ins-
besondere zwischen 1:1 bis 6:1, stärker bevorzugt zwischen 2:1
10 bis 5:1. Das Ausgangsgemisch kann auch weitere, bevorzugt inerte
(unter inerten Bestandteilen sollen in dieser Schrift ganz gene-
rell vorzugsweise solche Bestandteile verstanden werden, die sich
beim relevanten Reaktionsschritt zu weniger als 5 mol-%, bevor-
zugt zu weniger als 3 mol.-% und besonders bevorzugt zu weniger
15 als 1 mol.-% umsetzen; ganz besonders bevorzugt setzten sie sich
überhaupt nicht um), Bestandteile, wie Wasser, Kohlendioxid,
Kohlenmonoxid, Stickstoff, Edelgase, andere Kohlenwasserstoffe
(z.B. im Roh-Propan enthaltene Nebenbestandteile), und/oder
Propylen etc. umfassen, wobei es sich hierbei auch um zurückge-
20 führte (Kreisgas) Bestandteile handeln kann.

Gestaltet man die Propandehydrierung als eine heterogen kataly-
sierte Oxidehydrierung, so läßt sich diese prinzipiell durch-
führen wie beschrieben zum Beispiel in den Schriften US-A 4 788
25 371, CN-A 1073893, Catalysis Letters 23 (1994), 103-106, W.
Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14 (1993) 566, Z. Huang,
Shiyu Huagong, 21 (1992) 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A
3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-A 4 341 664, J. of
Catalysis 167, 560-569 (1997), J. of Catalysis 167, 550-559
30 (1997), Topics in Catalysis 3 (1996) 265-275, US-A 5 086 032,
Catalysis Letters 10 (1991), 181-192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996,
35, 14-18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100
(1993), 111-130, J. of Catalysis 148, 56-67 (1994), V. Cortés
Corberán und S. Vic Bellón (Ed.), New Developments in Selective
35 Oxidation II, 1994, Elsevier Science B.V., S. 305-313, 3rd World
Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M.
Gaffney and J.E. Lyons (Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., S.
375ff oder in DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519 und
DE-A 19837518. Dabei kann als Sauerstoffquelle auch Luft einge-
40 setzt werden. Häufig weist jedoch die Sauerstoffquelle hier zu
mindestens 90 mol-% an molekularem Sauerstoff, und vielfach we-
nigsten 95 mol-% Sauerstoff auf.

Die für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung geeigneten
45 Katalysatoren unterliegen keinen besonderen Beschränkungen. Es
eignen sich alle dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannten Oxide-
hydrierungskatalysatoren, die in der Lage sind, Propan zu

31

Propylen zu oxidieren. Insbesondere können alle in den zuvor genannten Schriften genannten Oxidehydrierungskatalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Oxidehydrierungskatalysatoren, die MoVNb-Oxide oder Vanadylpyrophosphat, gegebenenfalls mit Promotor, umfassen. Ein Beispiel für einen günstigen Oxidehydrierkatalysator ist ein Katalysator, wie er auch für die Einzonenfahrweise empfohlen wurde, der ein Mischmetalloxid mit Mo, V, Te, O und X als wesentliche Bestandteile enthält, wobei X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Niob, Tantal, Wolfram, Titan, Aluminium, Zirkonium, Chrom, Mangan, Gallium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Antimon, Bismut, Bor, Indium, Silizium, Lanthan, Natrium, Lithium, Kalium, Magnesium, Silber, Gold und Cer (vgl. dazu auch EP-A 938463 und EP-A 167109). Weiterhin besonders geeignete Oxidehydrierungskatalysatoren sind die Multimetalloxidmassen beziehungsweise -katalysatoren A der DE-A-197 53 817 und die Katalysatoren der DE-A 19838312, wobei die in der erstgenannten Schrift als bevorzugt genannten Multimetalloxidmassen beziehungsweise -katalysatoren A ganz besonders günstig sind. Das heißt, als Aktivmassen kommen insbesondere Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel III



25 wobei

$M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu,}$

$M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La,}$

30

$a = 0,5-1,5$

$b = 0-0,5$

35 sowie

$x =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (III) bestimmt wird,

40

in Betracht.

Prinzipiell können geeignete Aktivmassen (III) in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 450 bis

32

1000°C calciniert. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxid-Aktivmassen (III) kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesen-
5 heit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Hierbei handelt es sich vom allem um Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Amminkomplexsalze, Ammoniumsalze und/oder Hydroxide. Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Multimetalloxidmassen (III) kann in trockener
10 Form, zum Beispiel als feinteiliges Pulver, oder in nasser Form, zum Beispiel mit Wasser als Lösungsmittel, erfolgen. Die Multimetalloxidmassen (III) können sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt, eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcinierung
15 erfolgen kann. Es können Vollkatalysatoren eingesetzt werden. Die Formgebung einer pulverförmigen Aktivmasse beziehungsweise Vorläufermasse kann aber auch durch Aufbringung auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Als Trägermaterialien können dabei übliche, poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Silicium-
20 dioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate verwendet werden, wobei die Trägerkörper regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein können.

Für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung des Propanes liegt
25 die Reaktionstemperatur vorzugsweise im Bereich von 200 bis 600°C, insbesondere im Bereich von 250 bis 500°C, stärker bevorzugt im Bereich von 350 bis 440°C. Der Arbeitsdruck liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 bar, insbesondere von 1 bis 10 bar, stärker bevorzugt von 1 bis 5 bar. Arbeitsdrucke oberhalb von 1 bar,
30 zum Beispiel von 1,5 bis 10 bar, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. In der Regel erfolgt die heterogen katalysierte Oxidehydrierung des Propanes an einem Katalysatorfestbett. Letzteres wird zweckmäßigerweise in den Rohren eines Rohrbündelreaktors aufgeschüttet, wie sie zum Beispiel in der EP-A-0 700
35 893 und in der EP-A-0 700 714 sowie der in diesen Schriften zitierten Literatur beschrieben sind. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches in der Katalysatorschüttung liegt zweckmäßigerweise bei 0,5 bis 20 Sekunden. Das Verhältnis von Propan zu Sauerstoff variiert mit dem gewünschten Umsatz und der
40 Selektivität des Katalysators, zweckmäßigerweise liegt es im Bereich von 0,5:1 bis 40:1, insbesondere von 1:1 bis 6:1, stärker bevorzugt von 2:1 bis 5:1. In der Regel nimmt die Propylenselektivität mit steigendem Propanumsatz ab. Vorzugsweise wird deshalb die Propan zu Propylen-Reaktion so durchgeführt, daß relativ niedrige Umsätze mit Propan bei hohen Selektivitäten zu Propylen
45 erreicht werden. Besonders bevorzugt liegt der Umsatz an Propan im Bereich von 5 bis 40 mol-%, häufig im Bereich von 10 bis

33

30 mol-%. Hierbei bedeutet der Begriff "Propanumsatz" den Anteil an zugeführtem Propan (Summe aus im Roh-Propan und gegebenenfalls rückgeführtem Kreisgas enthaltenem Propan das beim einfachen Durchgang umgesetzt wird). In der Regel beträgt die Selektivität
5 der Propylenbildung 50 bis 98 mol-%, stärker bevorzugt 80 bis 98 mol-%, wobei der Begriff "Selektivität" die Mole an Propylen bezeichnet, die pro Mol umgesetztem Propan erzeugt werden, ausgedrückt als molarer Prozentsatz.

10 In der Regel enthält das bei der oxidativen Propandehydrierung eingesetzte Ausgangsgemisch 5 bis 95 mol-% Propan (bezogen auf 100 mol-% Ausgangsgemisch). Neben Propan und Sauerstoff kann das Ausgangsgemisch für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung auch weitere, insbesondere inerte, Bestandteile wie Kohlendioxid,
15 Kohlenmonoxid, Stickstoff, Edelgase, andere Kohlenwasserstoffe, z.B. im Roh-Propan enthaltene Nebenbestandteile, und/oder Propylen umfassen. Die heterogene Oxidehydrierung kann auch in Anwesenheit von Verdünnungsmitteln, wie zum Beispiel Wasserdampf, durchgeführt werden.

20 Jede beliebige Reaktorsequenz kann zur Durchführung der homogenen Oxidehydrierung oder der heterogen katalysierten Oxidehydrierung des Propans eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt ist. Zum Beispiel kann die Oxidehydrierung in einem einzigen Reaktor oder
25 in einer Kaskade aus zwei oder mehreren Reaktoren, zwischen denen gegebenenfalls Sauerstoff eingeführt wird, durchgeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, die homogene und die heterogen katalysierte Oxidehydrierung miteinander kombiniert zu praktizieren.

30 Als mögliche Bestandteile kann das Produktgemisch einer erfindungsgemäßen Propanoxidehydrierung zum Beispiel folgende Komponenten enthalten: Propylen, Propan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser, Stickstoff, Sauerstoff, Ethan, Ethen, Methan,
35 Acrolein, Acrylsäure, Ethylenoxid, Butan (z.B. n-Butan oder iso-Butan), Essigsäure, Formaldehyd, Ameisensäure, Propylenoxid und Butene (z.B. Buten-1). In typischer Weise enthält ein bei der erfindungsgemäßen Propanoxidehydrierung erhaltenes Produktgemisch: 5 bis 10 mol-% Propylen, 0,1 bis 2 mol-% Kohlenmonoxid, 1
40 bis 3 mol-% Kohlendioxid, 4 bis 10 mol-% Wasser, 0 bis 1 mol-% Stickstoff, 0,1 bis 0,5 mol-% Acrolein, 0 bis 1 mol-% Acrylsäure, 0,05 bis 0,2 mol-% Essigsäure, 0,01 bis 0,05 mol-% Formaldehyd, 1 bis 5 mol-% Sauerstoff, 0,1 bis 1,0 mol-% weitere oben genannte Komponenten, sowie als Rest im wesentlichen Propan, je-
45 weils bezogen auf 100 mol-% Produktgemisch.

Generell kann die Propandehydrierung in der ersten Reaktionszone auch als eine heterogen katalysierte Propandehydrierung unter weitgehendem Sauerstoffausschluß wie in der DE-A 3313573, in der WO 01/96270, der DE-A 10131297 oder der DE-A 10211275 beschrieben 5 oder wie folgt durchgeführt werden.

Da die heterogen katalysierte Dehydrierreaktion unter Volumen-
zunahme abläuft, kann der Umsatz durch Erniedrigung des Partial-
drucks der Produkte gesteigert werden. Dies läßt sich in ein-
10 facher Weise, zum Beispiel durch Dehydrierung bei vermindertem
Druck und/oder durch Zumischen von im wesentlichen inerten Ver-
dünnungsgasen, wie zum Beispiel Wasserdampf, erreichen, der für
die Dehydrierreaktion im Normalfall ein Inertgas darstellt. Eine
Verdünnung mit Wasserdampf bedingt als weiteren Vorteil in der
15 Regel ein vermindertes Verkoken des verwendeten Katalysators, da
der Wasserdampf mit gebildetem Koks nach dem Prinzip der Kohle-
vergasung reagiert. Außerdem kann Wasserdampf als Verdünnungsgas
in der nachfolgenden wenigstens einen Oxidations- und/oder Ammo-
xidationszone (in dieser Schrift als Kurzbezeichnung auch wenig-
20 stens eine Partialzone) mitverwendet werden. Wasserdampf läßt
sich aber auch in einfacher Weise teilweise oder vollständig aus
dem Produktgemisch der Dehydrierung abtrennen (zum Beispiel durch
Kondensieren), was die Möglichkeit eröffnet, bei der Weiterver-
wendung des dabei erhältlichen modifizierten Produktgemisches in
25 der wenigstens eine Partialzone den Anteil des Verdünnungsgases
 N_2 zu erhöhen. Weitere für die heterogen katalysierte Propan-
dehydrierung geeignete Verdünnungsmittel sind zum Beispiel CO ,
Methan, Ethan, CO_2 , Stickstoff und Edelgase wie He, Ne und Ar.
Alle genannten Verdünnungsmittel können entweder für sich oder in
30 Form unterschiedlichster Gemische mitverwendet werden. Es ist von
Vorteil, dass die genannten Verdünnungsmittel in der Regel auch
in der wenigstens einen Partialzone geeignete Verdünnungsmittel
sind. Generell sind, wie bereits gesagt, sich in der jeweiligen
Reaktionszone inert verhaltende (das heißt zu weniger als 5
35 mol-%, bevorzugt zu weniger als 3 mol-% und noch besser zu weni-
ger als 1 mol-% sich chemisch verändernde) Verdünnungsmittel
bevorzugt. Prinzipiell kommen für die heterogen katalysierte
Propandehydrierung alle im Stand der Technik bekannten Dehydrier-
katalysatoren in Betracht. Sie lassen sich grob in zwei Gruppen
40 unterteilen. Nämlich in solche, die oxidischer Natur sind (zum
Beispiel Chromoxid und/oder Aluminiumoxid) und in solche, die aus
wenigstens einem auf einem, in der Regel oxidischen, Träger abge-
schiedenen, in der Regel vergleichsweise edlen, Metall (zum Bei-
spiel Platin) bestehen.

35

Unter anderem können damit alle Dehydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die in der WO 01/96270, der EP-A 731077, der DE-A 10211275, der DE-A 10131297, der WO 99/46039, der US-A 4 788 371, der EP-A-0 705 136, der WO 99/29420, der US-A 4 220 091, der 5 US-A 5 430 220, der US-A 5 877 369, der EP-A-0 117 146, der DE-A 199 37 196, der DE-A 199 37 105 sowie der DE-A 199 37 107 empfohlen werden. Im besonderen können sowohl der Katalysator gemäß Beispiel 1, Beispiel 2, Beispiel 3, und Beispiel 4 der DE-A 199 37 107 eingesetzt werden.

10

Dabei handelt es sich um Dehydrierkatalysatoren, die 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid, 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Elements der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Ele- 15 ments der dritten Nebengruppe, eines Elements der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan und/oder Zinn enthalten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsprocente 100 Gew.-% ergibt.

20 Zur Durchführung der heterogen katalysierten Propandehydrierung kommen prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten Reaktortypen und Verfahrensvarianten in Betracht. Beschreibungen solcher Verfahrensvarianten enthalten zum Beispiel alle bezüglich der Dehydrierkatalysatoren zitierten Schriften des Standes der Technik.

25

Eine vergleichsweise ausführliche Beschreibung von erfindungsgemäß geeigneten Dehydrierverfahren enthält auch "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson 30 Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A..

Charakteristisch für die partielle heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan ist, dass sie endotherm verläuft. Das heißt, die für die Einstellung der erforderlichen Reaktionstemperatur 35 benötigte Wärme (Energie) muß entweder dem Reaktionsgasausgangsgemisch vorab und/oder im Verlauf der heterogen katalysierten Dehydrierung zugeführt werden.

Ferner ist es insbesondere für heterogen katalysierte Dehydrie- 40 rungen von Propan aufgrund der hohen benötigten Reaktionstemperaturen typisch, dass in geringen Mengen schwersiedende hochmolekulare organische Verbindungen, bis hin zum Kohlenstoff, gebildet werden, die sich auf der Katalysatoroberfläche abscheiden und selbige dadurch deaktivieren. Um diese nachteilige Be- 45 gleiterscheinung zu minimieren, kann das zur heterogen katalysierten Dehydrierung bei erhöhter Temperatur über die Katalysatoroberfläche zu leitende Propan haltige Reaktionsgasge-

misch mit Wasserdampf verdünnt werden. Sich abscheidender Kohlenstoff wird unter den so gegebenen Bedingungen nach dem Prinzip der Kohlevergasung teilweise oder vollständig eliminiert.

- 5 Eine andere Möglichkeit, abgeschiedene Kohlenstoffverbindungen zu beseitigen, besteht darin, den Dehydrierkatalysator von Zeit zu Zeit bei erhöhter Temperatur mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas zu durchströmen und damit den abgeschiedenen Kohlenstoff quasi abzubrennen. Eine weitgehende Unterdrückung der Bildung von Kohlenstoffablagerungen ist aber auch dadurch möglich, dass man dem heterogen katalysiert zu dehydrierenden Propan, bevor es bei erhöhter Temperatur über den Dehydrierkatalysator geführt wird, molekularen Wasserstoff zusetzt.
- 10
- 15 Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, dem heterogen katalysiert zu dehydrierenden Propan Wasserdampf und molekularen Wasserstoff im Gemisch zuzusetzen. Ein Zusatz von molekularem Wasserstoff zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Propan mindert auch die unerwünschte Bildung von Allen (Propadien), Propin und Acetylen als Nebenprodukten.
- 20

- Eine geeignete Reaktorform für die heterogen katalysierte Propandehydrierung ist der Festbettrohr- beziehungsweise Rohrbündelreaktor. Das heißt, der Dehydrierkatalysator befindet sich in einem oder in einem Bündel von Reaktionsrohren als Festbett. Die Reaktionsrohre werden dadurch beheizt, dass im die Reaktionsrohre umgebenden Raum ein Gas, zum Beispiel ein Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt wird. Günstig ist es, diese direkte Form der Kontaktrohrerwärmung lediglich auf den ersten etwa 20 bis 30% der Festbettschüttung anzuwenden und die verbleibende Schüttungslänge durch die im Rahmen der Verbrennung freigesetzte Strahlungswärme auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufzuwärmen. Auf diesem Weg ist eine annähernd isotherme Reaktionsführung erreichbar. Geeignete Reaktionsrohrinnendurchmesser betragen etwa 10 bis 15 cm.
- 25
- 30 Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfaßt 300 bis 1000 Reaktionsrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 700°C. Mit Vorteil wird das Reaktionsgasausgangsgemisch dem Rohrreaktor auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt. Es ist möglich, dass das Produktgasgemisch das Reaktionsrohr mit einer 50 bis 100°C tiefergelegenen Temperatur verläßt. Diese Ausgangstemperatur kann aber auch höher oder auf gleichem Niveau liegen. Im Rahmen der vorgenannten Verfahrensweise ist die Verwendung von oxidischen Dehydrierkatalysatoren auf der Grundlage von Chrom- und/oder Aluminiumoxid zweckmäßig. Häufig wird man kein Verdünnungsgas mitverwenden, sondern von im wesentlichen alleinigem
- 35
- 40
- 45

Roh-Propan als Ausgangsreaktionsgas ausgehen. Auch der Dehydrierkatalysator wird meist unverdünnt angewandt.

Großtechnisch kann man mehrere (z.B. drei) solcher Rohrbündelreaktoren parallel betreiben. Dabei können sich erfindungsgemäß gegebenenfalls zwei dieser Reaktoren im Dehydrierbetrieb befinden, während in einem dritten Reaktor die Katalysatorbeschickung regeneriert wird, ohne dass der Betrieb in der wenigstens einen Partialzone leidet.

10

Eine solche Verfahrensweise ist beispielsweise bei dem in der Literatur bekannten BASF-Linde Propan-Dehydrierverfahren zweckmäßig. Erfindungsgemäß ist es aber von Bedeutung, dass die Verwendung eines solchen Rohrbündelreaktors ausreichend ist.

15

Eine solche Verfahrensweise ist auch beim sog. "steam active reforming (STAR) process" anwendbar, der von der Phillips Petroleum Co. entwickelt wurde (vergleiche zum Beispiel US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 und US-A 5 389 342). Als Dehydrierkatalysator wird

20 im STAR-Prozess mit Vorteil Promotoren enthaltendes Platin auf Zink (Magnesium) Spinell als Träger angewendet (vergleiche zum Beispiel US-A 5 073 662). Im Unterschied zum BASF-Linde Propan-Dehydrierverfahren wird das zu dehydrierende Propan beim STAR-Prozess mit Wasserdampf verdünnt. Typisch ist ein molares

25 Verhältnis von Wasserdampf zu Propan im Bereich von 4 bis 6. Der Reaktorausgangsdruck liegt häufig bei 3 bis 8 atm und die Reaktionstemperatur wird zweckmäßig zu 480 bis 620°C gewählt. Typische Katalysatorbelastungen mit dem totalen Reaktionsgasgemisch liegen bei 0,5 bis 10 h⁻¹ (LHSV).

30

Die heterogen katalysierte Propandehydrierung kann auch im Wanderbett gestaltet werden. Beispielsweise kann das Katalysatorwanderbett in einem Radialstromreaktor untergebracht sein. In selbigem bewegt sich der Katalysator langsam von oben nach unten,

35 während das Reaktionsgasgemisch radial fließt. Diese Verfahrensweise wird beispielsweise im sogenannten UOP-Oleflex-Dehydrierverfahren angewandt. Da die Reaktoren bei diesem Verfahren quasi adiabatisch betrieben werden, ist es zweckmäßig, mehrere Reaktoren als Kaskade hintereinander geschaltet zu betreiben (in typischer
40 Weise bis zu vier). Dadurch lassen sich zu hohe Unterschiede der Temperaturen des Reaktionsgasgemisches am Reaktoreingang und am Reaktorausgang vermeiden (bei der adiabaten Betriebsweise fungiert das Reaktionsgasausgangsgemisch als Wärmeträger, von dessen Wärmeinhalt der Abfall der Reaktionstemperatur abhängig ist) und
45 trotzdem ansprechende Gesamtumsätze erzielen.

38

Wenn das Katalysatorbett den Wanderbettreaktor verlassen hat, wird es der Regenerierung zugeführt und anschließend wiederverwendet. Als Dehydrierkatalysator kann für dieses Verfahren zum Beispiel ein kugelförmiger Dehydrierkatalysator eingesetzt werden, der im wesentlichen aus Platin auf kugelförmigem Aluminiumoxidträger besteht. Bei der UOP-Variante wird dem zu dehydrierenden Propan Wasserstoff zugefügt, um eine vorzeitige Katalysatoralterung zu vermeiden. Der Arbeitsdruck liegt typisch bei 2 bis 5 atm. Das Wasserstoff zu Propan-Verhältnis (das molare) beträgt zweckmäßig 0,1 bis 1. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt bei 550 bis 650°C und die Kontaktzeit des Katalysators mit Reaktionsgasgemisch wird zu etwa 2 bis 6 h⁻¹ gewählt.

Bei den beschriebenen Festbettverfahren kann die Katalysatorgeometrie ebenfalls kugelförmig, aber auch zylindrisch (hohl oder voll) oder anderweitig geometrisch gestaltet sein.

Als weitere Verfahrensvariante für die heterogen katalysierte Propandehydrierung beschreibt Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 a, N1 die Möglichkeit einer heterogen katalysierten Propandehydrierung im Wirbelbett, bei der das Propan nicht verdünnt wird.

Erfindungsgemäß können dabei z.B. zwei Wirbelbetten nebeneinander betrieben werden, von denen sich eines ohne negative Auswirkungen auf den Gesamtprozess zeitweise im Zustand der Regenerierung befinden kann. Als Aktivmasse kommt dabei Chromoxid auf Aluminiumoxid zum Einsatz. Der Arbeitsdruck beträgt typisch 1 bis 2 atm und die Dehydriertemperatur liegt in der Regel bei 550 bis 600°C. Die für die Dehydrierung erforderliche Wärme wird dadurch in das Reaktionssystem eingebracht, dass der Dehydrierkatalysator auf die Reaktionstemperatur vorerhitzt wird. Die vorstehende Dehydrierweise ist in der Literatur auch als Snamprogetti-Yarsintez Verfahren bekannt.

Alternativ zu den vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen kann die heterogen katalysierte Propandehydrierung unter weitgehendem Sauerstoffausschluß auch nach einem von ABB Lummus Crest entwickelten Verfahren realisiert werden (vergleiche Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).

Den bisher beschriebenen heterogen katalysierten Dehydrierverfahren des Propan unter weitgehendem Sauerstoffausschluß ist gemein, dass sie bei Propanumsätzen von ≥ 30 mol-% (in der Regel ≤ 60 mol-%) betrieben werden (bezogen auf einmaligen Reaktionszonnendurchgang). Erfindungsgemäß von Vorteil ist es, dass es ausreichend ist, einen Propanumsatz von ≥ 5 mol-% bis ≤ 30 mol-% oder

- ≤ 25 mol-%, zu erzielen. Das heißt, die heterogen katalysierte Propandehydrierung kann auch bei Propanumsätzen von 10 bis 20 mol-% betrieben werden (die Umsätze beziehen sich auf einmaligen Reaktionszonendurchgang). Dies rührt unter anderem daher, dass
- 5 die verbliebene Menge an nicht umgesetztem Propan in der nachfolgenden wenigstens einen Partialzone im wesentlichen als inertes Verdünnungsgas fungiert und später weitgehend verlustfrei in die Dehydrierzone und/oder in die wenigstens eine Partialzone rückgeführt werden kann.
- 10 Für die Realisierung der vorgenannten Propanumsätze ist es günstig, die heterogen katalysierte Propandehydrierung bei einem Arbeitsdruck von 0,3 bis 3 atm durchzuführen. Ferner ist es günstig, das heterogen katalytisch zu dehydrierende Propan mit Wasser-
- 15 serdampf zu verdünnen. So ermöglicht die Wärmekapazität des Wassers einerseits, einen Teil der Auswirkung der Endothermie der Dehydrierung auszugleichen und andererseits reduziert die Verdünnung mit Wasserdampf den Edukt- und Produktpartialdruck, was sich günstig auf die Gleichgewichtslage der Dehydrierung auswirkt.
- 20 Ferner wirkt sich die Wasserdampfmitverwendung, wie bereits erwähnt, vorteilhaft auf die Standzeit von Edelmetall enthaltenden Dehydrierkatalysatoren aus. Bei Bedarf kann als weiterer Bestandteil auch molekularer Wasserstoff zugegeben werden. Das molare Verhältnis von molekularem Wasserstoff zu Propan ist dabei in der
- 25 Regel ≤ 5 . Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Propan kann demnach mit vergleichsweise geringem Propanumsatz ≥ 0 bis 30, zweckmäßig 0,1 bis 2 und günstig 0,5 bis 1 betragen. Als günstig für eine Verfahrensweise mit niederem Propanumsatz erweist es sich auch, dass bei einmaligem Reaktordurchgang des Reaktionsga-
- 30 ses lediglich eine vergleichsweise niedrige Wärmemenge verbraucht wird und zur Umsatzerzielung bei einmaligem Reaktordurchgang vergleichsweise niedrige Reaktionstemperaturen ausreichend sind.
- Es kann daher zweckmäßig sein, die Propandehydrierung mit ver-
- 35 gleichsweise geringem Propanumsatz (quasi) adiabat durchzuführen. Das heißt, man wird das Reaktionsgasausgangsgemisch in der Regel zunächst auf eine Temperatur von 500 bis 700°C (beziehungsweise von 550 bis 650°C) erhitzen (zum Beispiel durch Direktbefeuerung der es umgebenden Wandung). Im Normalfall wird dann ein einziger
- 40 adiabater Durchgang durch ein Katalysatorbett ausreichend sein, um den gewünschten Umsatz zu erzielen, wobei sich das Reaktionsgasgemisch um etwa 30°C bis 200°C (je nach Umsatz und Verdünnung) abkühlen wird. Ein Beisein von Wasserdampf als Wärmeträger macht sich auch unter dem Gesichtspunkt einer adiabaten Fahrweise vor-
- 45 teilhaft bemerkbar. Die niedrigere Reaktionstemperatur ermöglicht längere Standzeiten des verwendeten Katalysatorbetts.

40

Prinzipiell ist die heterogen katalysierte Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz, ob adiabat oder isotherm gefahren, sowohl in einem Festbettreaktor als auch in einem Wanderbett- oder Wirbelbettreaktor durchführbar.

5

Bemerkenswerterweise ist beim erfindungsgemäßen Verfahren zu ihrer Realisierung, insbesondere im adiabatischen Betrieb, ein einzelner Schachtofenreaktor als Festbettreaktor ausreichend, der vom Reaktionsgasgemisch axial und/oder radial durchströmt wird.

10

Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um ein einziges geschlossenes Reaktionsvolumen, zum Beispiel einen Behälter, dessen Innendurchmesser 0,1 bis 10 m, eventuell auch 0,5 bis 5 m beträgt und in welchem das Katalysatorfestbett auf einer Trägervorrichtung

15

(zum Beispiel ein Gitterrost) aufgebracht ist. Das mit Katalysator beschickte Reaktionsvolumen, das im adiabaten Betrieb wärmeisoliert ist, wird dabei mit dem heißen, Propan enthaltenden, Reaktionsgas axial durchströmt. Die Katalysatorgeometrie kann dabei sowohl kugelförmig als auch ringförmig oder

20

strangförmig sein. Da in diesem Fall das Reaktionsvolumen durch einen sehr kostengünstigen Apparat zu realisieren ist, sind alle Katalysatorgeometrien, die einen besonders niedrigen Druckverlust aufweisen, zu bevorzugen. Das sind vor allem Katalysatorgeometrien, die zu einem großen Hohlraumvolumen führen oder strukturiert aufgebaut sind, wie zum Beispiel Monolithe bzw. Wabenkörper.

25

Zur Verwirklichung einer radialen Strömung des Propan enthaltenden Reaktionsgases kann der Reaktor zum Beispiel aus zwei in einer Mantelhülle befindlichen, konzentrisch ineinander gestellten, zylindrischen Gitterrosten bestehen und die

30

Katalysatorschüttung in deren Ringspalt angeordnet sein. Im adiabaten Fall wäre die Metallhülle gegebenenfalls wiederum thermisch isoliert.

Als Katalysatorbeschickung für eine heterogen katalysierte

35

Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz bei einmaligem Durchgang eignen sich insbesondere die in der DE-A 199 37 107 offenbarten, vor allem alle beispielhaft offenbarten, Katalysatoren.

40

Nach längerer Betriebsdauer sind vorgenannte Katalysatoren zum Beispiel in einfacher Weise dadurch regenerierbar, dass man bei einer Eintrittstemperatur von 300 bis 600°C, häufig bei 400 bis 550°C, zunächst in ersten Regenerierungsstufen mit Stickstoff und/oder Wasserdampf (bevorzugt) verdünnte Luft über das Katalysator-

45

bett leitet. Die Katalysatorbelastung mit Regeneriergas kann da-

41

bei z.B. 50 bis 10000 h⁻¹ und der Sauerstoffgehalt des Regeneriergases 0,5 bis 20 Vol.-% betragen.

In nachfolgenden weiteren Regenerierungsstufen kann unter ansonsten gleichen Regenerierbedingungen als Regeneriergas Luft verwendet werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig empfiehlt es sich, den Katalysator vor seiner Regenerierung mit Inertgas (zum Beispiel N₂) zu spülen.

10 Anschließend ist es in der Regel empfehlenswert, noch mit reinem molekularem Wasserstoff oder mit durch Inertgas (vorzugsweise Wasserdampf) verdünntem molekularem Wasserstoff (der Wasserstoffgehalt sollte ≥ 1 Vol.-% betragen) im ansonsten gleichen Bedingungsraaster zu regenerieren.

15

Die heterogen katalysierte Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz (≤ 30 mol-%) kann in allen Fällen bei den gleichen Katalysatorbelastungen (sowohl das Reaktionsgas insgesamt, als auch das in selbigem enthaltende Propan betreffend) betrieben werden wie die Varianten mit hohem Propanumsatz (> 30 mol-%). Diese Belastung mit Reaktionsgas kann zum Beispiel 100 bis 10000 h⁻¹, häufig 300 bis 5000 h⁻¹, das heißt vielfach etwa 500 bis 3000 h⁻¹ betragen.

25 In besonders eleganter Weise läßt sich die heterogen katalysierte Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz in einem Hordenreaktor verwirklichen.

Dieser enthält räumlich aufeinanderfolgend mehr als ein die Dehydrierung katalysierendes Katalysatorbett. Die Katalysatorbettanzahl kann 1 bis 20, zweckmäßig 2 bis 8, aber auch 3 bis 6 betragen. Die Katalysatorbetten sind vorzugsweise radial oder axial hintereinander angeordnet. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird in einem solchen Hordenreaktor der Katalysatorfestbetttyp angewendet.

Im einfachsten Fall sind die Katalysatorfestbetten in einem Schachtofenreaktor axial oder in den Ringspalten von zentrisch ineinandergestellten zylindrischen Gitterrosten angeordnet. Es ist jedoch auch möglich, die Ringspalte in Segmenten übereinander anzuordnen und das Gas nach radialem Durchtritt in einem Segment in das nächste darüber- oder darunterliegende Segment zu führen.

In zweckmäßiger Weise wird das Reaktionsgasgemisch auf seinem Weg von einem Katalysatorbett zum nächsten Katalysatorbett, zum Beispiel durch Überleiten mit heißen Gasen erhitzte Wärmetauscher-

42

rippen oder durch Leiten durch mit heißen Brenngasen erhitzte Rohre, im Hordenreaktor einer Zwischenerhitzung unterworfen.

Wird der Hordenreaktor im übrigen adiabatisch betrieben, ist es für
5 die gewünschten Propanumsätze (≤ 30 mol-%) insbesondere bei Verwendung der in der DE-A 199 37 107 beschriebenen Katalysatoren, insbesondere der beispielhaften Ausführungsformen, ausreichend, das Reaktionsgasgemisch auf eine Temperatur von 450 bis 550°C vorerhitzt in den Dehydrierreaktor zu führen und inner-
10 halb des Hordenreaktors in diesem Temperaturbereich zu halten. Das heißt, die gesamte Propandehydrierung ist so bei äußerst niedrigeren Temperaturen zu verwirklichen, was sich für die Standzeit der Katalysatorfestbetten zwischen zwei Regenerierungen als besonders günstig erweist.

15 Noch geschickter ist es, die vorstehend geschilderte Zwischenerhitzung auf direktem Weg durchzuführen (autotherme Fahrweise). Dazu wird dem Reaktionsgasgemisch entweder bereits vor Durchströmung des ersten Katalysatorbettes und/oder zwischen den nach-
20 folgenden Katalysatorbetten in begrenztem Umfang molekularer Sauerstoff zugesetzt. Je nach verwendetem Dehydrierkatalysator wird so eine begrenzte Verbrennung der im Reaktionsgasgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls bereits auf der Katalysatoroberfläche abgeschiedener Kohle beziehungsweise koh-
25 leähnlicher Verbindungen und/oder von im Verlauf der heterogen katalysierten Propandehydrierung gebildetem und/oder dem Reaktionsgasgemisch zugesetztem Wasserstoff bewirkt (es kann auch anwendungstechnisch zweckmäßig sein, im Hordenreaktor Katalysatorbetten einzufügen, die mit Katalysator beschickt sind, der
30 spezifisch (selektiv) die Verbrennung von Wasserstoff (und/oder von Kohlenwasserstoff) katalysiert (als solche Katalysatoren kommen zum Beispiel jene der Schriften US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 und US-A 5 563 314 in Betracht; beispielsweise können solche Katalysatorbet-
35 ten in alternierender Weise zu den Dehydrierkatalysator enthaltenden Betten im Hordenreaktor untergebracht sein). Die dabei freigesetzte Reaktionswärme ermöglicht so auf quasi autotherme Weise eine nahezu isotherme Betriebsweise der heterogen katalysierten Propandehydrierung. Mit zunehmender gewählter Verweilzeit
40 des Reaktionsgases im Katalysatorbett ist so eine Propandehydrierung bei abnehmender oder im wesentlichen konstanter Temperatur möglich, was besonders lange Standzeiten zwischen zwei Regenerierungen ermöglicht.

45 In der Regel sollte eine wie vorstehend beschriebene Sauerstofffeinspeisung so vorgenommen werden, dass der Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasgemisches, bezogen auf die darin enthaltene Menge an

43

Propan und Propylen, 0,5 bis 30 Vol.-% beträgt. Als Sauerstoffquelle kommen dabei sowohl reiner molekularer Sauerstoff oder mit Inertgas, zum Beispiel CO, CO₂, N₂, Edelgase, verdünnter Sauerstoff, insbesondere aber auch Luft, in Betracht. Die resultierenden Verbrennungsgase wirken in der Regel zusätzlich verdünnend und fördern dadurch die heterogen katalysierte Propandehydrierung.

- Die Isothermie der heterogen katalysierten Propandehydrierung lässt sich dadurch weiter verbessern, dass man im Hordenreaktor in den Räumen zwischen den Katalysatorbetten geschlossene, vor ihrer Füllung günstigerweise aber nicht notwendigerweise evakuierte, Einbauten (zum Beispiel rohrförmige), anbringt. Derartige Einbauten können auch ins jeweilige Katalysatorbett gestellt werden. Diese Einbauten enthalten geeignete Feststoffe oder Flüssigkeiten, die oberhalb einer bestimmten Temperatur verdampfen oder schmelzen und dabei Wärme verbrauchen und dort, wo diese Temperatur unterschritten wird, wieder kondensieren und dabei Wärme freisetzen.
- Eine Möglichkeit, das Reaktionsgasausgangsgemisch für die heterogen katalysierte Propandehydrierung auf die benötigte Reaktionstemperatur zu erwärmen, besteht auch darin, einen Teil des darin enthaltenen Propans und/oder H₂ mittels molekularem Sauerstoff zu verbrennen (zum Beispiel an geeigneten spezifisch wirkenden Verbrennungskatalysatoren, zum Beispiel durch einfaches Überleiten und/oder Durchleiten) und mittels der so freigesetzten Verbrennungswärme die Erwärmung auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bewirken. Die resultierenden Verbrennungsprodukte, wie CO₂, H₂O sowie das den für die Verbrennung benötigten molekularen Sauerstoff gegebenenfalls begleitende N₂ bilden vorteilhaft inerte Verdünnungsgase.

Besonders elegant lässt sich die vorgenannte Wasserstoffverbrennung wie in der DE-A 10211275 beschrieben realisieren. D.h., in einem Verfahren der kontinuierlichen heterogen katalysierten partiellen Dehydrierung von Propan in der Gasphase, bei dem

- einer Reaktionszone ein das zu dehydrierende Propan enthaltendes Reaktionsgas kontinuierlich zugeführt wird,
- das Reaktionsgas in der Reaktionszone über wenigstens ein Katalysatorfestbett geführt wird, an welchem durch katalytische Dehydrierung molekularer Wasserstoff und wenigstens partiell Propylen gebildet werden,

44

- dem Reaktionsgas vor und/oder nach Eintritt in die Reaktionszone wenigstens ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas zugesetzt wird,
- 5 - der molekulare Sauerstoff in der Reaktionszone im Reaktionsgas enthaltenen molekularen Wasserstoff teilweise zu Wasserdampf oxidiert und
- der Reaktionszone ein Produktgas entnommen wird, das molekularen Wasserstoff, Wasserdampf, Propylen und Propan enthält,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß das der Reaktionszone entnommene Produktgas in zwei Teilmengen identischer Zusammensetzung aufgeteilt und eine der beiden Teilmengen als Kreisgas in die Dehydrierreaktionszone zurückgeführt und die andere Teilmenge 15 erfindungsgemäß als Gasgemisch 1 weiterverwendet wird.

Diese Verfahrensvariante ist insbesondere dann zu bevorzugen, wenn man in die Dehydrierzone als weitere Propanquelle neben Rohpropan aus der wenigstens einen Partialzone stammendes, Propan und gegebenenfalls Propylen enthaltendes Kreisgas (das gegebenenfalls einer NebenkompONENTENabtrennung (z.B. C₄-Kohlenwasserstoffe wie Buten-1) unterworfen wurde) führt. Dies gilt vor allem dann, wenn das Kreisgas die einzige Sauerstoffquelle für die Wasserstoffverbrennung bei dieser Verfahrensvariante bildet. 25

Das im Rahmen der heterogen katalysierten Propandehydrierung gebildete Produktgasgemisch enthält beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel Propan, Propen, molekularen Wasserstoff, N₂, H₂O, Methan, Ethan, Ethylen, Buten-1, sonstige Butene und andere C₄-Kohlenwasserstoffe (n-Butan, iso-Butan, Butadien etc.), CO und CO₂. Es wird sich in der Regel bei einem Druck von 0,3 bis 10 atm befinden und häufig eine Temperatur von 400 bis 500°C, in günstigen Fällen von 450 bis 500°C aufweisen. 30

35 Während die EP-A 117 146, die DE-A 3 313 573 und die US-A 3 161 670 empfehlen, das in der heterogen katalysierten Propandehydrierung gebildete Produktgasgemisch (Gasgemisch 1) als solches zur Beschickung der wenigstens einen Partialzone zu verwenden, ist es erfindungsgeäß meist zweckmäßig aus dem Produktgasgemisch (dem Gasgemisch 1) der Oxidehydrierung und/oder Dehydrierung vor seiner Weiterverwendung zur Beschickung der wenigstens einen Partialzone wenigstens eine Teilmenge der gegebenenfalls darin enthaltenen C₄-Kohlenwasserstoffe (z.B. n-Butan, iso-Butan, Buten-1, andere Butene, Butadiene etc.) abzutrennen. 45 Enthält das Gasgemisch 1 Wasserstoff, kann vorgenannte Abtrennung

45

mit wenigstens einer Teilabtrennung des Wasserstoffs einhergehen oder eine solche Wasserstoffabtrennung vorab durchgeführt werden.

Letzteres kann z.B. dadurch erfolgen, dass man das Gasgemisch 1, 5 gegebenenfalls nachdem man es zuvor in einem indirekten Wärmetauscher abgekühlt hat (zweckmäßigerweise wird die dabei entnommene Wärme zum Erhitzen eines für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten feed-Gases verwendet) über eine, in der Regel zu einem Rohr gestaltete, Membran leitet, die lediglich für den molekularen 10 Wasserstoff durchlässig ist. Der so abgetrennte molekulare Wasserstoff kann bei Bedarf teilweise in die heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan rückgeführt oder einer sonstigen Verwertung zugeführt werden. Beispielsweise kann er in Brennstoffzellen verbrannt werden.

15 Alternativ kann eine partielle oder vollständige Wasserstoffabtrennung auch durch partielle Kondensation, Adsorption und/oder Rektifikation (vorzugsweise unter Druck) vorgenommen werden. Die Teil- oder Vollabtrennung des molekularen Wasserstoff aus dem 20 Produktgasgemisch (Gasgemisch 1) kann beim erfindungsgemäßen Verfahren auch durch selektive (z.B. heterogen katalysierte) Verbrennung desselben mit molekularem Sauerstoff vorgenommen werden. Das sich dabei bildende Reaktionswasser kann entweder teilweise oder vollständig abgetrennt oder im Gasgemisch belassen werden, 25 da es in der wenigstens einen Partialzone als inertes Verdünnungsgas zu fungieren vermag. Diesbezüglich geeignete Katalysatoren offenbaren beispielsweise die US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 5530171, US-A 5 527979 und US-A 5 563314.

30 Die Selektivverbrennung des molekularen Wasserstoff kann auch bereits während der heterogen katalysierten Dehydrierung quasi in situ erfolgen, z.B. durch Oxidation mittels eines dem Dehydrierungskatalysator zusätzlich zugesetzten reduzierbaren Metall- 35 oxids, wie es z.B. die EP-A 832056 beschreibt.

Erfindungsgemäß zweckmäßig wird man wenigstens 10 mol-%, oder wenigstens 25 mol-%, häufig wenigstens 35 mol-%, oder wenigstens 50 mol-%, vielfach wenigstens 75 mol-% und oft die Gesamtmenge 40 des im Rahmen der heterogen katalysierten Dehydrierung gebildeten molekularen Wasserstoff vorab- und/oder co- abtrennen, bevor das verbleibende Produktgasgemisch (Gasgemisch 1') zur Beschickung der wenigstens einen Partialzone verwendet wird. Bei Bedarf kann aus dem Gasgemisch 1 vor seiner Weiterverarbeitung in der wenig- 45 stens einen Partialzone auch eventuell enthaltenes Wasser abgetrennt (z.B. Auskondensieren) werden. Selbstredend kann bei Bedarf im Rahmen der Abtrennung von molekularem Wasserstoff und/

46

oder C₄-Kohlenwasserstoffen wie Buten-1 etc. auch eine Abtrennung anderer, von Propan und Propylen verschiedener, Bestandteile des Produktgasgemisches (Gasgemisches 1) vorgenommen werden.

- 5 Eine einfache Möglichkeit dazu besteht z.B. darin, das vorzugsweise abgekühlte (vorzugsweise auf Temperaturen von 10 bis 70°C), Gasgemisch 1, z.B. bei einem Druck von 0,1 bis 50 atm und einer Temperatur von 0 bis 100°C, mit einem (vorzugsweise hochsiedenden) organischen Lösungsmittel (vorzugsweise ein hydrophobes), in welchem Propan und Propylen bevorzugt absorbiert werden, in Kontakt zu bringen (z.B. durch einfaches Durchleiten). Durch nachfolgende Desorption, Rektifikation und/oder Strippung mit einem bezüglich der wenigstens einen Partialzone sich inert verhaltenden und/oder in dieser Reaktionszone als Reaktand benötigten Gas (z.B. Luft) werden das Propan und Propylen im Gemisch in gereinigter Form rückgewonnen und zur Beschickung der wenigstens einen Partialzone verwendet (wie bereits erwähnt, kann im Fall der Strippung mit Luft das dabei erzeugte Gasgemisch 1' mit dem Gasgemisch 2 identisch sein, d.h., als solches unmittelbar zur Beschickung der wenigstens einen Partialoxidation verwendet werden). Das gegebenenfalls molekularen Wasserstoff enthaltende Abgas der Absorption kann man z.B. wieder einer Membrantrennung unterwerfen und dann, bei Bedarf, den abgetrennten Wasserstoff zur heterogen katalysierten Propandehydrierung mitverwenden.
- 25 Allerdings ist der C₃-Kohlenwasserstoffe/C₄-Kohlenwasserstoffe Trennfaktor beim vorstehenden Trennverfahren vergleichsweise begrenzt und für die erfindungsgemäßen Bedürfnisse häufig nicht ausreichend.
- 30 Als Alternative für den beschriebenen Trennschritt via Absorption ist für die erfindungsgemäßen Zwecke daher häufig eine Druckwechseladsorption oder eine Druckrektifikation bevorzugt.
- 35 Als Absorptionsmittel für die vorstehend beschriebene absorptive Abtrennung eignen sich grundsätzlich alle Absorptionsmittel, die in der Lage sind, Propan und Propylen zu absorbieren. Bei dem Absorptionsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein organisches Lösungsmittel, das vorzugsweise hydrophob und/oder hochsiedend ist. Vorteilhafterweise hat dieses Lösungsmittel einen Siedepunkt (bei einem Normaldruck von 1 atm) von mindestens 120°C, bevorzugt von mindestens 180 °C, vorzugsweise von 200 bis 350°C, insbesondere von 250 bis 300°C, stärker bevorzugt von 260 bis 290°C. Zweckmäßigerweise liegt der Flammpunkt (bei einem Normaldruck von 1 atm) über 110°C. Allgemein eignen sich als Absorptionsmittel relativ unpolare organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel aliphatische Kohlenwasserstoffe, die vorzugsweise keine nach au-
- 45

47

ßen wirkende polare Gruppe enthalten, aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe. Allgemein ist es erwünscht, dass das Absorptionsmittel einen möglichst hohen Siedepunkt bei gleichzeitig möglichst hoher Löslichkeit für Propan und Propylen hat. Bei-

5 spielhaft als Absorptionsmittel genannt seien aliphatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel C₈-C₂₀-Alkane oder -Alkene, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation oder Ether mit sperrigen (sterisch anspruchsvollen) Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei

10 diesen ein polares Lösungsmittel, wie zum Beispiel das in der DE-A 43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester,

15 Benzoesäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkene, zum Beispiel 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere

20 2-Methyl-2'-benzyl-diphenyl-methan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-%

25 Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyll® (z.B. von der Bayer Aktiengesellschaft bezogenes). Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch ein Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungs-

30 mittelgemisch, zugesetzt. Besonders geeignete Absorptionsmittel sind auch Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane und Octadecane, wobei sich insbesondere Tetradecane als besonders geeignet erwiesen haben. Günstig ist es, wenn das verwendete Absorptionsmittel

35 einerseits den oben genannten Siedepunkt erfüllt, andererseits gleichzeitig aber ein nicht zu hohes Molekulargewicht aufweist. Mit Vorteil beträgt das Molekulargewicht des Absorptionsmittels ≤ 300 g/mol. Geeignet sind auch die in DE-A 33 13 573 beschriebenen Paraffinöle mit 8 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind von der Firma Haltermann vertriebene

40 Produkte wie Halpasole i, wie Halpasol 250/340 i und Halpasol 250/275 i, sowie Druckfarbenöle unter den Bezeichnungen PKWF und Printosol. Bevorzugt sind an Aromaten freie Handelsprodukte, z.B. solche des Typs PKWFaf.

48

- Die Durchführung der Absorption unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Es können alle dem Fachmann gängigen Verfahren und Bedingungen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das Gasgemisch bei einem Druck von 1 bis 50 bar, bevorzugt 2 bis 20 bar, stärker
5 bevorzugt 5 bis 10 bar, und einer Temperatur von 0 bis 100°C, insbesondere von 30 bis 50°C, mit dem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht. Die Absorption kann sowohl in Kolonnen als auch in Quenchapparaten vorgenommen werden. Dabei kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom gearbeitet werden. Geeignete Absorptionskolonnen sind zum Beispiel Bodenkolonnen (mit Glocken- und/oder Sieb-
10 böden), Kolonnen mit strukturierten Packungen (zum Beispiel Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000, oder bis 750 m²/m³, zum Beispiel Mellapak® 250 Y) und Füllkörperkolonnen (zum Beispiel mit Raschig-Füllkörpern gefüllte).
- 15 Es können aber auch Riesel- und Sprühtürme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht- und Dünnschichtabsorber sowie Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher verwendet werden. Zudem kann es günstig sein, die Absorption in einer Blasensäule mit und ohne Einbauten stattfinden zu lassen.
- 20 Die Abtrennung des Propans und Propylens von dem Absorptionsmittel kann durch Strippung, Entspannungsverdampfung (Flashen) und/oder Destillation erfolgen.
- 25 Die Abtrennung des Propans und Propylens von dem Absorptionsmittel erfolgt vorzugsweise durch Strippen und/oder Desorption. Die Desorption kann in üblicher Weise über eine Druck- und/oder Temperaturänderung durchgeführt werden, vorzugsweise bei einem Druck von 0,1 bis 10 bar, insbesondere 1 bis 5 bar, stärker
30 bevorzugt 1 bis 3 bar, und einer Temperatur von 0 bis 200°C, insbesondere 20 bis 100°C, stärker bevorzugt 30 bis 70°C, besonders bevorzugt 40 bis 60°C. Ein für die Strippung geeignetes Gas ist beispielsweise Wasserdampf, bevorzugt sind jedoch insbesondere Sauerstoff-/Stickstoff-Mischungen, beispielsweise Luft. Bei der
35 Verwendung von Luft beziehungsweise Sauerstoff-/Stickstoff-Mischungen, bei denen der Sauerstoffgehalt über 10 Vol-% liegt, kann es sinnvoll sein, vor oder während des Strippprozesses ein Gas zuzusetzen, das den Explosionsbereich reduziert. Besonders geeignet dafür sind Gase mit einer spezifischen Wärmekapazität
40 ≥ 29 J/mol·K bei 20°C, wie zum Beispiel Methan, Ethan, Propan, Propen, Benzol, Methanol, Ethanol, sowie Ammoniak, Kohlendioxid, und Wasser. C₄-Kohlenwasserstoffe sind erfindungsgemäß als solche Zusätze jedoch zu vermeiden. Besonders geeignet für die Strippung sind auch Blasensäulen mit und ohne Einbauten.

49

Die Abtrennung des Propan und Propylen von dem Absorptionsmittel kann auch über eine Destillation bzw. Rektifikation erfolgen, wobei die dem Fachmann geläufigen Kolonnen mit Packungen, Füllkörpern oder entsprechenden Einbauten verwendet werden können.

- 5 Bevorzugte Bedingungen bei der Destillation bzw. Rektifikation sind ein Druck von 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 4 bar, stärker bevorzugt 1 bis 3 bar, und eine Temperatur (im Sumpf) von 50 bis 300°C, insbesondere 150 bis 250°C.
- 10 Ein durch Strippen aus dem Absorptionsmittel gewonnenes Gasgemisch 1' kann vor seiner Verwendung zur Beschickung der wenigstens einen Partialzone noch einer weiteren Verfahrensstufe zugeführt werden, um z.B. die Verluste an mitgestripptem Absorptionsmittel zu reduzieren (z.B. Abscheidung in Demistern und/oder Tieffenfiltern) und die wenigstens eine Partialzone so gleichzeitig vor Absorptionsmittel zu schützen oder um die Trennwirkung zwischen C₃-/C₄-Kohlenwasserstoffen weiter zu verbessern. Eine solche Abtrennung des Absorptionsmittels kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahrensschritten erfolgen. Eine im Rahmen des
- 20 erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Ausführungsform einer solchen Abtrennung ist z.B. das Quenchen des Ausgangsstromes aus der Strippvorrichtung mit Wasser. In diesem Fall wird das Absorptionsmittel aus diesem beladenen Ausgangsstrom mit Wasser herausgewaschen und der Ausgangsstrom gleichzeitig mit Wasser beladen.
- 25 Diese Wäsche beziehungsweise das Quenchen kann z.B. am Kopf einer Desorptionskolonne über einem Flüssigkeits-Fangboden durch Gegen-sprühen von Wasser oder in einem eigenen Apparat erfolgen.

Zur Unterstützung des Trenneffektes können im Quenchraum die

- 30 Quenchoberfläche vergrößern Einbauten installiert werden, wie sie dem Fachmann von Rektifikationen, Absorptionen und Desorptionen her bekannt sind.

Wasser ist insofern ein bevorzugtes Waschmittel, da es in der

35 nachfolgenden wenigstens einen Partialzone normalerweise nicht stört. Nachdem das Wasser das Absorptionsmittel aus dem mit Propan und Propylen beladenen Ausgangsstrom herausgewaschen hat, kann das Wasser/Absorptionsmittel-Gemisch einer Phasentrennung zugeführt und der behandelte Ausgangsstrom als ein Gasgemisch 1'

- 40 der Partialzone zugeführt werden.

Sowohl das C₃-frei gestrippte Absorptionsmittel als auch das in der Phasentrennung rückgewonnene Absorptionsmittel können für den Absorptionszweck wiederverwendet werden.

50

Das Gasgemisch 1 und/oder das aus selbigem erzeugte Gasgemisch 1' kann nun in an sich bekannter Weise in wenigstens einer weiteren Reaktionszone zur Beschickung einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation und/oder -ammoxidation von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure und/oder Acrylnitril mit einem Beschickungs-
5 Gasgemisch 2 eingesetzt werden. Als Oxidationsmittel kann dabei reiner molekularer Sauerstoff, Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder jedes sonstige Gemisch aus Sauerstoff und Inertgas zugesetzt werden. Handelt es sich bei der Partialoxidation um die
10 Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid, kann z.B. wie in der EP-A 372972 beschrieben verfahren werden.

Handelt es sich um eine partielle Ammoxidation zu Acrylnitril, kann z.B. gemäß der DE-A 2351151 verfahren werden. Im Fall einer
15 partiellen Oxidation des Propylens zu Acrolein und/oder Acrylsäure wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 unter Mitverwendung des Gasgemisches 1 und/oder 1' (es können auch Gemische beider verwendet werden; d.h. aus einem Teil wird abgetrennt aus einem andern nicht) so ein-
20 stellen, dass es die nachfolgenden molaren Verhältnisse erfüllt:

Propan : Propen : N_2 : O_2 : H_2O : sonstige
= 0,5 bis 20 : 1 : 0,1 bis 40 : 0,1 bis 10 : 0 bis 20 : 0 bis 1.

25 Mit Vorteil betragen die vorgenannten molaren Verhältnisse erfindungsgemäß
= 2 bis 10 : 1 : 0,5 bis 20 : 0,5 bis 5 : 0,01 bis 10 : 0 bis 1.

Günstig ist es auch, wenn die vorgenannten molaren Verhältnisse
30 erfindungsgemäß
= 3 bis 6 : 1 : 1 bis 10 : 1 bis 3 : 0,1 bis 2 : 0 bis 0,5 betragen.

Wie bereits erwähnt, läuft die heterogen katalysierte Gasphasen-
35 Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff in zwei längs der Reaktionskoordinate aufeinanderfolgenden Schritten ab, von denen der erste zum Acrolein und der zweite vom Acrolein zur Acrylsäure führt.

40 Dieser Reaktionsablauf in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten eröffnet in an sich bekannter Weise die Möglichkeit, die wenigstens eine Partialzone des erfindungsgemäßen Verfahrens in diesem Fall in zwei hintereinander angeordneten Oxidationszonen auszuführen, wobei in jeder der beiden Oxidationszonen der zu
45 verwendende oxidische Katalysator in optimierender Weise angepaßt werden kann. So wird für die erste Oxidationszone (Propylen → Acrolein) in der Regel ein Katalysator auf der Basis von die

51

Elementkombination Mo-Bi-Fe enthaltenden Multimetalloxiden bevorzugt, während für die zweite Oxidationszone (Acrolein → Acrylsäure) normalerweise Katalysatoren auf der Basis von die Elementkombination Mo-V enthaltenden Multimetalloxiden bevorzugt werden.

5

Entsprechende Multimetalloxidkatalysatoren für die beiden Oxidationszonen sind vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann wohl bekannt. Beispielsweise verweist die EP-A 253 409 auf Seite 5 auf entsprechende US-Patente.

10

Günstige Katalysatoren für die beiden Oxidationszonen offenbaren auch die DE-A 4 431 957 und die DE-A 4431949. Dieses gilt insbesondere für jene der allgemeinen Formel I in den beiden vorgenannten Schriften.

15

Für den ersten Schritt der Partialoxidation, die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propylen zu Acrolein, kommen, wie bereits gesagt, prinzipiell alle Mo, Bi und Fe enthaltenden Multimetalloxidmassen in Betracht.

20

Dies sind insbesondere die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel I der DE-A 19955176, die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel I der DE-A 19948523, die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel I der

25 DE-A 19948523, die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formeln I, II und III der DE-A 10101695, die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formeln I, II und III der DE-A 19948248 und die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formeln I, II und III der DE-A 19955168 sowie die in der
30 EP-A 700714 genannten Multimetalloxidaktivmassen.

Ferner eignen sich für diesen Oxidationsschritt die Mo, Bi und Fe enthaltenden Multimetalloxidkatalysatoren die in den Schriften DE-A 10046957, DE-A 10063162, DE-C 3338380, DE-A 19902562,

35 EP-A 15565, DE-C 2380765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbart werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in
40 diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung

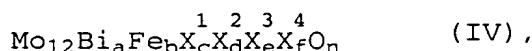
$\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$ aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der

52

DE-A 19855913 (Stöchiometrie: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$) als Hohlzylindervollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Multimetalloxid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 19746210. Ferner wären die Multimetalloxid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5,5 mm x 3 mm x 3,5 mm, oder 5 mm x 2 mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4 mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen.

Eine Vielzahl der für den Schritt vom Propylen zum Acrolein geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel IV

15



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

20

X^1 = Nickel und/oder Kobalt,

X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,

25 X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a = 0,5 bis 5,

b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,

c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,

30 d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,

e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,

f = 0 bis 10 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird,

35

subsummieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z.B. die DE-A 4023239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln,

40 Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d.h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als Katalysatoren angewendet werden.

45 Prinzipiell können Aktivmassen der allgemeinen Formel IV in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges,

53

- vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B.
- 5 Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas, NH_3 , CO und/oder H_2) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetall-
- 10 oxidaktivmassen IV kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.
- 15 Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren
- 20 Calcinieren zu gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

- Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung
- 25 von Multimetalloxidaktivmassen IV kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Aus-
- 30 gangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird be-
- 35 vorzuzt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

40

- Die Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel IV können für den Schritt „Propylen \rightarrow Acrolein“ sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calci-
- 45 nation erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysa-

54

torgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Eine besonders günstige Hohlzylindergeometrie beträgt 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser), insbesondere im Fall von Vollkatalysatoren.

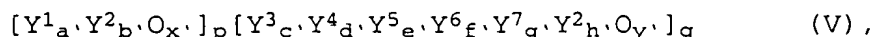
Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Sie verhalten sich bezüglich der dem erfindungsgemäßen Verfahren unterliegenden Zielreaktion in der Regel im wesentlichen inert. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäßen geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu

55

verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmes-
 5 ser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

- 10 Für den Schritt vom Propylen zum Acrolein zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel V



- 15 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- Y¹ = nur Wismut oder Wismut und wenigstens eines der Elemente Tellur, Antimon, Zinn und Kupfer,
 Y² = Molybdän oder Molybdän und Wolfram,
 20 Y³ = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
 Y⁴ = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
 Y⁵ = Eisen oder Eisen und wenigstens eines der Elemente Chrom und Cer,
 25 Y⁶ = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
 Y⁷ = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,
 30
 a' = 0,01 bis 8,
 b' = 0,1 bis 30,
 c' = 0 bis 4,
 d' = 0 bis 20,
 35 e' > 0 bis 20,
 f' = 0 bis 6,
 g' = 0 bis 15,
 h' = 8 bis 16,
 x', y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von
 40 Sauerstoff verschiedenen Elemente in V bestimmt werden und
 p, q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

- enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung Y¹_a · Y²_b · O_x, deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der
 45

56

Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100 µm, häufig 10 nm bis 500 nm oder 1 µm bis 50 bzw. 25 µm, beträgt.

- 5 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen V sind solche, in denen Y^1 nur Wismut ist.

Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel VI

10



in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

- 15 Z^2 = Molybdän oder Molybdän und Wolfram,
 Z^3 = Nickel und/oder Kobalt,
 Z^4 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 Z^5 = Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,
 Z^6 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 20 Z^7 = Kupfer, Silber und/oder Gold,

a'' = 0,1 bis 1,

b'' = 0,2 bis 2,

c'' = 3 bis 10,

25 d'' = 0,02 bis 2,

e'' = 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,

f'' = 0 bis 5,

g'' = 0 bis 10,

h'' = 0 bis 1,

30 x'', y'' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in VI bestimmt werden,

p'', q'' = Zahlen, deren Verhältnis p''/q'' 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt,

35 entsprechen, wobei diejenigen Massen VI ganz besonders bevorzugt werden, in denen $Z^2_b = (\text{Wolfram})_b$ und $Z^{2_{12}} = (\text{Molybdän})_{12}$ ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol-% (bevorzugt wenigstens 50 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol-%)

- 40 des gesamten Anteils $[Y^1_a \cdot Y^2_b \cdot O_x]_p$ ($[Bi_a \cdot Z^2_b \cdot O_x]_p$) der erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen V (Multimetalloxidmassen VI) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen V (Multimetalloxidmassen VI) in Form dreidimensional ausgedehnter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umge-
 45 bung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Be-

57

reiche der chemischen Zusammensetzung Y^1_a, Y^2_b, O_x , $[Bi_a, Z^2_b, O_x]$ vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis 100 μm liegt.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen V-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen IV-Katalysatoren Gesagte.

Die Herstellung von Multimetalloxidmassen V-Aktivmassen ist z.B. in der EP-A 575897 sowie in der DE-A 19855913 beschrieben.

10

Die vorstehend empfohlenen inerten Trägermaterialien kommen u.a. auch als inerte Materialien zur Verdünnung und/oder Abgrenzung der entsprechenden Katalysatorfestbetten, bzw. als deren schützende und/oder das Gasgemisch aufheizende Vorschüttung in Betracht.

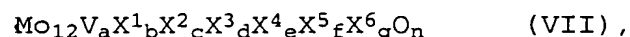
15

An dieser Stelle sei erwähnt, daß sich alle Katalysatoren und Multimetalloxidmassen, die für den Schritt vom Propylen zum Acrolein als geeignet empfohlen wurden, sich grundsätzlich auch für die Partialammoxidation von Propylen zu Acrylnitril eignen.

Für den zweiten Schritt, die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, kommen, wie bereits gesagt, prinzipiell alle Mo und V enthaltenden Multimetalloxidmassen als Aktivmassen in Betracht, z.B. jene der DE-A 10046928.

Eine Vielzahl derselben, z.B. diejenigen der DE-A 19815281, läßt sich unter der allgemeinen Formel VII

30



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

35 $X^1 =$ W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

$X^2 =$ Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

$X^3 =$ Sb und/oder Bi,

$X^4 =$ eines oder mehrere Alkalimetalle,

$X^5 =$ eines oder mehrere Erdalkalimetalle,

40 $X^6 =$ Si, Al, Ti und/oder Zr,

a = 1 bis 6,

b = 0,2 bis 4,

c = 0,5 bis 18,

d = 0 bis 40,

45 e = 0 bis 2,

f = 0 bis 4,

g = 0 bis 40 und

58

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in VII bestimmt wird,

subsummieren.

5

Erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetalloxide VII sind jene, die von den nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel VII erfaßt werden:

10 $X^1 =$ W, Nb, und/oder Cr,

$X^2 =$ Cu, Ni, Co, und/oder Fe,

$X^3 =$ Sb,

$X^4 =$ Na und/oder K,

$X^5 =$ Ca, Sr und/oder Ba,

15 $X^6 =$ Si, Al, und/oder Ti,

a = 1,5 bis 5,

b = 0,5 bis 2,

c = 0,5 bis 3,

d = 0 bis 2,

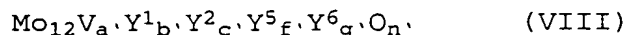
20 e = 0 bis 0,2,

f = 0 bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in VII bestimmt wird.

25 Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Multimetalloxide VII sind jedoch jene der allgemeinen Formel VIII

30



mit

$Y^1 =$ W und/oder Nb,

35 $Y^2 =$ Cu und/oder Ni,

$Y^5 =$ Ca und/oder Sr,

$Y^6 =$ Si und/oder Al,

a' = 2 bis 4,

b' = 1 bis 1,5,

40 c' = 1 bis 3,

f' = 0 bis 0,5

g' = 0 bis 8 und

n' = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in VIII bestimmt wird.

45

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen (VII) sind in an sich bekannter, z.B. in der DE-A 4335973 oder in der EP-A 714700 offenbarter, Weise erhältlich.

- 5 Prinzipiell können für den Schritt „Acrolein \rightarrow Acrylsäure“ geeignete Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel VII, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchio-
- 10 metrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemische aus
- 15 Inertgas und reduzierenden Gasen wie H_2 , NH_3 , CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der
- 20 Multimetalloxidaktivmassen VII kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.
- 25 Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen VII kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der
- 30 Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.
- Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Beson-
- 35 ders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der
- 40 Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

- Die resultierenden Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel VII, können für die Acroleinoxidation sowohl
- 45 in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können

aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist.

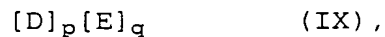
Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 μm , bevorzugt im Bereich 50 bis 500 μm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 μm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder mit Splittauflage, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 2 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis

61

2 mm. Geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie
 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser)
 als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Träger-
 körpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird
 5 selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl.
 EP-A 714 700).

Günstige für den Schritt „Acrolein → Acrylsäure“ zu verwendende
 Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen
 10 Formel IX,



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

D = $Mo_{12}V_a \cdot Z^1_b \cdot Z^2_c \cdot Z^3_d \cdot Z^4_e \cdot Z^5_f \cdot Z^6_g \cdot O_x$,

E: = $Z^7_{12}Cu_h \cdot H_i \cdot O_y$,

Z^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,

Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

20 Z^3 = Sb und/oder Bi,

Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H

Z^5 = Mg, Ca, Sr und/oder Ba,

Z^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,

Z^7 = Mo, W, V, Nb und/oder Ta, vorzugsweise Mo und/oder W

25

a'' = 1 bis 8,

b'' = 0,2 bis 5,

c'' = 0 bis 23,

d'' = 0 bis 50,

30 e'' = 0 bis 2,

f'' = 0 bis 5,

g'' = 0 bis 50,

h'' = 4 bis 30,

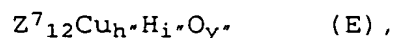
i'' = 0 bis 20 und

35 x'', y'' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von
 Sauerstoff verschiedenen Element in IX bestimmt werden
 und

p, q = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 160:1
 bis 1:1 beträgt,

40

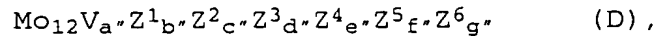
und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetalloxid-
 masse E



45

62

in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V, Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵, Z⁶, die 5 die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D



- enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p:q 10 einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige Mischung trocknet, und die so gegebene trockene Vorläufermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.
- 15 Bevorzugt sind die Multimetalloxidmassen IX, bei denen die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur $\leq 70^\circ\text{C}$ erfolgt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Multimetalloxidmassen VI-Katalysatoren enthalten z.B. die EP-A 668104, die DE-A 19736105, 20 die DE-A 10046928, die DE-A 19740493 und die DE-A 19528646.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen IX-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen VII-Katalysatoren Gesagte.

- 25 Für den Schritt "Acrolein \rightarrow Acrylsäure" in hervorragender Weise geeignete Multimetalloxidkatalysatoren sind auch jene der DE-A 19815281, insbesondere mit Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel I dieser Schrift.

- 30 Vorteilhaft werden für den Schritt vom Propylen zum Acrolein Vollkatalysatorringe und für den Schritt vom Acrolein zur Acrylsäure Schalenkatalysatorringe verwendet.

- 35 Die Durchführung des ersten Schrittes der Partialoxidation, vom Propylen zum Acrolein, kann mit den beschriebenen Katalysatoren z.B. in einem Einzonen-Vielkontaktröhr-Festbettreaktor durchgeführt werden, wie ihn die DE-A 4431957 beschreibt.

- 40 Als Oxidationsmittel wird Sauerstoff verwendet. Wird als inertes Verdünnungsgas N₂ gewählt, erweist sich die Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle besonders vorteilhaft.

- In der Regel wird bei einem Propylen : Sauerstoff : indifferente 45 Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumen (Nl)-Verhältnis von 1:(1,0 bis 3,0):(5 bis 25), vorzugsweise 1:(1,7 bis 2,3):(10 bis 15) gearbeitet. Der Reaktionsdruck liegt üblicherweise im Bereich

63

von 1 bis 3 bar und die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1500 bis 4000 $\text{Nl}/(\text{l}\cdot\text{h})$. Die Propylenlast beträgt typisch 90 bis 200 $\text{Nl}/(\text{l}\cdot\text{h})$.

- 5 Bevorzugt wird der Einzonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor mit dem Beschickungsgasgemisch von oben angeströmt. Als Wärmeaustauschmittel wird zweckmäßig eine Salzschnmelze, bevorzugt bestehend aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat (KNO_3) und 40 Gew.-% Natriumnitrit (NaNO_2), oder aus 53 Gew.-% Kaliumnitrat (KNO_3), 40 Gew.-% Natriumnitrit (NaNO_2) und 7 Gew.-% Natriumnitrat (NaNO_3), eingesetzt.

- Über den Reaktor betrachtet können Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom geführt werden. Die Salzschnmelze selbst wird bevorzugt mäanderförmig um die Kontaktröhre geführt.

- Strömt man die Kontaktröhre von oben nach unten an, ist es zweckmäßig, die Kontaktröhre von unten nach oben wie folgt zu beschicken (für die Anströmung von unten nach oben wird die Beschickungsabfolge in zweckmäßiger Weise umgekehrt):

- 25 - zunächst auf einer Länge von 40 bis 60 % der Kontaktröhrlänge entweder nur Katalysator, oder ein Gemisch aus Katalysator und Inertmaterial, wobei letzteres, bezogen auf die Mischung, ein Gewichtsanteil von bis zu 20 Gew.-% ausmacht (Abschnitt C);
- 30 - daran anschließend auf einer Länge von 20 bis 40 % der Gesamtröhrlänge entweder nur Katalysator, oder ein Gemisch aus Katalysator und Inertmaterial, wobei letzteres, bezogen auf die Mischung, einen Gewichtsanteil von bis zu 40 Gew.-% ausmacht (Abschnitt B); und
- 35 - abschließend auf einer Länge von 10 bis 20 % der Gesamtröhrlänge eine Schüttung aus Inertmaterial (Abschnitt A), die vorzugsweise so gewählt wird, dass sie einen möglichst geringen Druckverlust bedingt.

- 40 Bevorzugt ist der Abschnitt C unverdünnt.

- Vorgenannte Beschickungsvariante ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn als Katalysatoren solche gemäß Beispiel 1 der DE-A 10046957 oder gemäß Beispiel 3 der DE-A 10046957 und als
- 45 Inertmaterial Ringe aus Steatit mit der Geometrie 7 mm x 7 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) verwendet

werden. Hinsichtlich der Salzbadtemperatur gilt das in der DE-A 4431957 Gesagte.

Die Durchführung des ersten Schrittes der Partialoxidation, vom
5 Propylen zum Acrolein, kann mit den beschriebenen Katalysatoren
aber auch z.B. in einem Zweizonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor
durchgeführt werden, wie es die DE-A 19910506 beschreibt. In bei-
den vorstehend beschriebenen Fällen liegt der erzielte Propenum-
satz bei einfachem Durchgang normalerweise bei Werten ≥ 90 mol-%,
10 bzw. ≥ 95 mol-%. Die Durchführung des zweiten Schrittes der
Partialoxidation, vom Acrolein zur Acrylsäure, kann mit den be-
schriebenen Katalysatoren z.B. in einem Einzonen-Vielkontaktrohr-
Festbettreaktor durchgeführt werden, wie es die DE-A 4431949 be-
schreibt. In der Regel wird das Produktgemisch der Propylenoxida-
15 tion zu Acrolein als solches (gegebenenfalls nach erfolgter
Zwischenkühlung desselben), d.h., ohne NebenkompONENTENabtren-
nung, in die Acroleinoxidation zu Acrylsäure geführt.

Der für den zweiten Schritt der Partialoxidation benötigte Sauer-
20 stoff wird dabei bevorzugt als Luft zugesetzt und in der Regel
Produktgasgemisch der Propylenoxidation unmittelbar zugegeben.

In der Regel ist das Beschickungsgasgemisch einer solchen
Acroleinoxidation dann wie folgt zusammengesetzt: Acrolein : Sau-
25 erstoff : Wasserdampf : Inertgas-Volumenverhältnis (Nl) von 1:(1
bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5
bis 10):(7 bis 18).

Der Reaktionsdruck beträgt in der Regel auch hier 1 bis 3 bar und
30 die Gesamtraumbelastung liegt vorzugsweise bei 1000 bis
3800 Nl/(l·h). Die Acroleinlast beträgt typisch 80 bis 190
Nl/(l·h).

Bevorzugt wird der Einzonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor mit
35 dem Beschickungsgasgemisch ebenfalls von oben angeströmt. Als
Wärmeaustauschmittel wird auch in der zweiten Stufe in zweckmäßi-
ger Weise eine Salzschnmelze, bevorzugt aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat
(KNO₃) und 40 Gew.-% Natriumnitrit (NaNO₂) oder aus 53 Gew.-% Ka-
liumnitrat (KNO₃), 40 Gew.-% Natriumnitrit (NaNO₂) und 7 Gew.-%
40 Natriumnitrat (NaNO₃) bestehend, eingesetzt. Über den Reaktor be-
trachtet können Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch sowohl im
Gleichstrom als auch im Gegenstrom geführt werden. Die Salz-
schnmelze selbst wird bevorzugt mäanderförmig in die Kontaktröhre
geführt.

65

Strömt man die Kontaktrohre von oben nach unten an, ist es zweckmäßig, die Kontaktrohre von unten nach oben wie folgt zu beschicken:

- 5 - zunächst auf einer Länge von 50 bis 70 % der Kontaktrohrlänge entweder nur Katalysator oder ein Gemisch aus Katalysator und Inertmaterial, wobei letzteres, bezogen auf die Mischung, einen Gewichtsanteil von bis zu 20 Gew.-% ausmacht (Abschnitt C);
- 10 - daran anschließend auf einer Länge von 20 bis 40 % der Gesamtrohrlänge entweder nur Katalysator, oder ein Gemisch aus Katalysator und Inertmaterial, wobei letzteres, bezogen auf die Mischung, einen Gewichtsanteil von bis zu 40 Gew.-% aus-
- 15 macht (Abschnitt B); und
- abschließend auf einer Länge von 5 bis 20 % der Gesamtrohrlänge eine Schüttung aus Inertmaterial (Abschnitt A), die vorzugsweise so gewählt wird, dass sie einen möglichst geringen Druckverlust bedingt.
- 20

Bevorzugt ist der Abschnitt C unverdünnt.

- Für eine Anströmung der Kontaktrohre von unten nach oben, wird
- 25 die Kontaktrohrbeschickung in zweckmäßigerweise umgekehrt.

- Vorgenannte Beschickungsvariante ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn als Katalysatoren solche gemäß Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928 oder solche gemäß DE-A 19815281 und als Inert-
- 30 material Ringe aus Steatit mit der Geometrie 7 mm x 7 mm x 4 mm oder 7 mm x 7 mm x 3 mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) verwendet werden. Hinsichtlich der Salzbadtemperatur gilt das in der DE-A 44 319 49 Gesagte. Sie wird in der Regel so gewählt, daß der erzielte Acroleinumsatz bei einfachem Durchgang normalerweise ≥ 90 mol-%, bzw. ≥ 95 mol-% beträgt.
 - 35

- Die Durchführung des zweiten Schrittes der Partialoxidation, vom Acrolein zur Acrylsäure, kann mit den beschriebenen Katalysatoren aber auch z.B. in einem Zweizonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor
- 40 durchgeführt werden, wie es die DE-19910508 beschreibt. Für den Acroleinumsatz gilt das oben Genannte. Auch im Fall der Durchführung dieses zweiten Schrittes in einem Zweizonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktor wird man zur Erzeugung des Beschickungsgasgemisches zweckmäßig unmittelbar das Produktgasgemisch einer auf den
 - 45 ersten Schritt der Partialoxidation gerichteten (gegebenenfalls nach erfolgter Zwischenkühlung desselben) verwenden (wie sie vorstehend beschrieben wurde). Der für den zweiten Schritt der Par-

66

tialoxidation benötigte Sauerstoff wird dabei bevorzugt als Luft zugesetzt und im zweiten Fall dem Produktgasgemisch des ersten Schritts der Partialoxidation unmittelbar zugegeben.

- 5 Bei einer zweistufigen Fahrweise mit unmittelbarer Weiterverwendung des Produktgasgemisches des ersten Schritts der Partialoxidation zur Beschickung des zweiten Schritts der Partialoxidation, wird man in der Regel zwei Einzonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren oder zwei Zweizonen-Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren
10 hintereinanderschalten. Eine gemischte Hintereinanderschaltung (Einzonen/Zweizonen oder umgekehrt) ist auch möglich.

- Zwischen den Reaktoren kann sich ein Zwischenkühler befinden, der gegebenenfalls Inertschüttungen enthalten kann, die eine Filter-
15 funktion ausüben können. Die Salzbadtemperatur von Vielkontaktrohrreaktoren für den ersten Schritt der Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure beträgt in der Regel 300 bis 400°C. Die Salzbadtemperatur von Vielkontaktrohrreaktoren für den zweiten Schritt der Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure, die
20 Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, beträgt meist 200 bis 350°C. Außerdem werden die Wärmeaustauschmittel (bevorzugt Salzschnmelzen) normalerweise in solchen Mengen durch die relevanten Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren geführt, daß der Unterschied zwischen ihrer Eingangs- und ihrer Ausgangstemperatur in
25 der Regel $\leq 5^\circ\text{C}$ beträgt. Wie bereits erwähnt, können beide Schritte der Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure aber auch wie in der DE-A 10121592 beschrieben in einem Reaktor an einer Beschickung vollzogen werden.

- 30 Es sei auch nochmals erwähnt, daß ein Teil des Beschickungsgasgemisches (Gasgemisches 2) für den ersten Schritt („Propylen \rightarrow Acrolein“) aus der Partialoxidation kommendes Kreisgas sein kann.

- 35 Hierbei handelt es sich um Gas, das nach der Zielproduktabtrennung (Acrolein- und/oder Acrylsäureabtrennung) vom Produktgasgemisch der Partialoxidation verbleibt und als inertes Verdünnungsgas in die Beschickung für den ersten und/oder gegebenenfalls zweiten Schritt der Partialoxidation von Propylen zu
40 Acrolein und/oder Acrylsäure rückgeführt werden kann.

Bevorzugt wird solches Propan und gegebenenfalls Propylen enthaltendes Kreisgas jedoch in die Beschickung des ersten Schritts des erfindungsgemäßen Verfahrens rückgeführt.

Es sei auch noch erwähnt, daß eine erfindungsgemäße Partialoxidation und/oder -ammoxidation so durchgeführt werden kann, daß man über die Katalysatorbeschickung zunächst ein Reaktionsgasgemisch über die Katalysatorbeschickung leitet, das keinen Sauerstoff enthält. In diesem Fall wird der für die Partialoxidation benötigte Sauerstoff als Gittersauerstoff zur Verfügung gestellt. In einem nachfolgenden Regenerierschritt mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas (z.B. Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft) wird das Katalysatorbett regeneriert, um nachfolgend wiederum für ein an Sauerstoff freies Reaktionsgasgemisch zur Verfügung zu stehen usw..

Zusammenfassend bildet nochmals ein Rohrbündelreaktor innerhalb dessen sich die Katalysatorbeschickung längs der einzelnen Kontaktrohre mit Beendigung des ersten Reaktionsschrittes entsprechend ändert (derartige als Reaktionszone B erfindungsgemäß geeignete Propylenpartialoxidationen lehren z.B. die EP-A 911313, die EP-A 979813, die EP-A 990636 und die DE-A 2830765) die einfachste Realisierungsform zweier Oxidationszonen für die beiden Schritte der Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure. Gegebenenfalls wird dabei die Beschickung der Kontaktrohre mit Katalysator durch eine Inertschüttung unterbrochen.

Vorzugsweise werden die beiden Oxidationszonen jedoch in Form zweier hintereinander geschalteter Rohrbündelsysteme realisiert. Diese können sich in einem Reaktor befinden, wobei der Übergang von einem Rohrbündel zum anderen Rohrbündel von einer nicht im Kontaktrohr untergebrachten (zweckmäßigerweise begehbaren) Schüttung aus Inertmaterial gebildet werden. Während die Kontaktrohre in der Regel von einem Wärmeträger umspült werden, erreicht dieser eine wie vorstehend beschrieben angebrachte Inertschüttung nicht. Mit Vorteil werden daher die beiden Kontaktrohrbündel in räumlich voneinander getrennten Reaktoren untergebracht. In der Regel befindet sich dabei zwischen den beiden Rohrbündelreaktoren ein Zwischenkühler, um eine gegebenenfalls erfolgende Acrolein-nachverbrennung im Produktgasgemisch, das die erste Oxidationszone verläßt, zu mindern. Anstelle von Rohrbündelreaktoren können auch Plattenwärmetauscherreaktoren mit Salz- und/oder Siedekühlung, wie sie z.B. die DE-A 19 929 487 und die DE-A 19 952 964 beschreiben, eingesetzt werden.

Die Reaktionsstemperatur in der ersten Oxidationszone liegt in der Regel bei 300 bis 450°C, bevorzugt bei 320 bis 390°C. Die Reaktionstemperatur in der zweiten Oxidationszone liegt in der Regel bei 200 bis 300°C, häufig bei 220 bis 290°C. Der Reaktionsdruck beträgt in beiden Oxidationszonen zweckmäßig 0,5 bis 5, vorteilhaft 1 bis 3 atm. Die Belastung (Nl/l·h) der Oxidationska-

talysatoren mit Reaktionsgas beträgt in beiden Oxidationszonen häufig 1500 bis 2500 h⁻¹ bzw. bis 4000 h⁻¹. Die Belastung mit Propylen kann dabei bei 100 bis 200 und mehr Nm³/l·h liegen.

- 5 Prinzipiell können die beiden Oxidationszonen beim erfindungsgemäßen Verfahren so gestaltet werden, wie es z.B. in der DE-A 19 837 517, der DE-A 19 910 506, der DE-A 19 910 508 sowie der DE-A 19 837 519 beschrieben ist. Üblicherweise wird die externe Temperierung in den beiden Oxidationszonen, gegebenenfalls
- 10 in Mehrzonenreaktorsystemen, in an sich bekannter Weise an die spezielle Reaktionsgasgemischzusammensetzung sowie Katalysatorbeschickung angepaßt.

- Der für die erfindungsgemäß erforderliche wenigstens eine Partialzone als Oxidationsmittel insgesamt benötigte molekulare Sauerstoff kann dem Beschickungsgasgemisch der wenigstens einen Partialzone in seiner Gesamtmenge vorab zugegeben werden. Selbstverständlich kann aber auch, z.B. bei der Herstellung von Acrylsäure, nach der ersten Partialzone mit Sauerstoff ergänzt werden.
- 20 Letzteres ist bei der Acrylsäureherstellung bevorzugt.

- Vorzugsweise wird dabei in der ersten Oxidationszone (Propylen → Acrolein) ein molares Verhältnis Propylen : molekularer Sauerstoff von 1 : 1 bis 3, häufig 1 : 1,5 bis 2 eingestellt.
- 25 Ähnliche numerische Werte eignen sich für das molare Verhältnis Acrolein: molekularer Sauerstoff in der zweiten Oxidationszone (1 : 0,5 bis 1,5 wäre bevorzugt) für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure.

- 30 In beiden Oxidationszonen wirkt sich dabei ein Überschuß an molekularem Sauerstoff in der Regel vorteilhaft auf die Kinetik der Gasphasenoxidation aus. Im Unterschied zu den Verhältnissen in der erfindungsgemäß anzuwendenden Dehydrierung werden die thermodynamischen Verhältnisse in der wenigstens einen Partialoxidation
- 35 durch das molare Reaktandenverhältnis im wesentlichen nicht beeinflusst, da die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation des Propylens zu Acrylsäure kinetischer Kontrolle unterliegt. Prinzipiell kann daher z.B. in der ersten Oxidationszone auch das Propylen gegenüber dem molekularen Sauerstoff im molaren
- 40 Überschuß vorgelegt werden. In diesem Fall kommt dem überschüssigen Propylen faktisch die Rolle eines Verdünnungsgases zu.

- Prinzipiell ist die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure aber auch in einer einzigen
- 45 Oxidationszone realisierbar. In diesem Fall erfolgen beide Reaktionsschritte in einem Oxidationsreaktor der mit einem Katalysator beschickt ist, der die Umsetzung beider Reaktionsschritte zu

katalysieren vermag. Selbstredend kann sich auch die Katalysatorbeschickung innerhalb der Oxidationszone längs der Reaktionskoordinate kontinuierlich oder abrupt ändern. Natürlich kann bei einer Ausführungsform der erfindungsgemäß anzuwendenden wenigstens einen Partialoxidation in Gestalt zweier hintereinandergeschalteter Oxidationszonen aus dem das die erste Oxidationszone verlassenden Produktgasgemisch in selbigem enthaltenes, in der ersten Oxidationszone als Nebenprodukt entstandenes, Kohlenoxid und Wasserdampf bei Bedarf vor der Weiterleitung in die zweite Oxidationszone teilweise oder vollständig abgetrennt werden. Vorzugsweise wird man erfindungsgemäß eine Verfahrensweise wählen, die solch einer Abtrennung nicht bedarf.

Als Quelle für den in der wenigstens einen Partialoxidation und/oder -ammoxidation benötigten molekularen Sauerstoff, der dem Gasgemisch 1 bzw. 1' vor dessen Verwendung zur Beschickung der Partialzone zugemischt wird, kommen sowohl reiner molekularer Sauerstoff als auch mit Inertgas wie CO_2 , CO , Edelgasen, N_2 und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnter molekularer Sauerstoff in Betracht.

In zweckmäßiger Weise wird man wenigstens zur Deckung eines Teilbedarfs an molekularem Sauerstoff Luft als Sauerstoffquelle verwenden.

Durch Zudosieren von kalter Luft zu heißem Gasgemisch 1 bzw. 1' kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch auf direktem Weg eine Abkühlung des Gasgemisches 1 bzw. 1' bewirkt werden.

Das die erfindungsgemäß anzuwendende Partialzone verlassende Produktgasgemisch ist im Fall einer Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure in der Regel im wesentlichen zusammengesetzt aus dem Zielprodukt Acrolein oder Acrylsäure oder dessen Gemisch mit Acrolein, nicht umgesetztem molekularem Sauerstoff, Propan, nicht umgesetztem Propylen, molekularem Stickstoff, als Nebenprodukt entstandenem und/oder als Verdünnungsgas mitverwendetem Wasserdampf, als Nebenprodukt und/oder als Verdünnungsgas mitverwendeten Kohlenoxiden, sowie geringen Mengen sonstiger niederer Aldehyde, niederer Alkancarbonsäuren (z.B. Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure) sowie Maleinsäureanhydrid, Benzaldehyd, aromatische Carbonsäuren und aromatische Carbonsäureanhydride (z.B. Phthalsäureanhydrid und Benzoesäure), gegebenenfalls weiteren Kohlenwasserstoffen, wie z.B. C_4 -Kohlenwasserstoffe (z.B. Buten-1 und eventuell sonstige Butene), und anderer inerter Verdünnungsgase.

70

Das Zielprodukt kann aus dem Produktgasgemisch in an sich bekannter Weise abgetrennt werden (z.B. durch partielle Kondensation der Acrylsäure oder durch Absorption von Acrylsäure in Wasser oder in einem hochsiedenden hydrophoben organischen Lösungsmittel oder durch Absorption von Acrolein in Wasser oder in wäßrigen Lösungen niederer Carbonsäuren sowie anschließende Aufarbeitung der Absorbate; alternativ kann das Produktgasgemisch auch fraktioniert kondensiert werden; vgl. z.B. EP-A 117146, DE-A 4308087, DE-A 4335172, DE-A 4436243, DE-A 19 924 532 sowie DE-A 19 924 533). Eine Acrylsäureabtrennung kann auch wie in der EP-A 982287, der EP-A 982289, der DE-A 19924532, der DE-A 10115277, der DE-A 19606877, der DE-A 19740252, der DE-A 19627847, der DE-A 10053086 und der EP-A 982288 vorgenommen werden.

15

Nicht umgesetztes Propylen und/oder Acrolein werden gegebenenfalls gleichfalls abgetrennt und in die Partialzone rückgeführt.

Vorzugsweise wird wie in Fig. 7 der WO/0196271 abgetrennt. Ansonsten können die von Acrylsäure und Acrolein verschiedenen wesentlichen Bestandteile des nach der Zielproduktabtrennung verbleibenden Restgases je nach Bedarf, verwendetem Roh-Propan und verwendetem Dehydrier-/Oxidehydrierkatalysator jeweils für sich abgetrennt und/oder mit dem Propan als Kreisgas (Rückführstrom) in die Beschickung des ersten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens rückgeführt werden. Selbstverständlich kann aber auch das nicht umgesetzte Propan im Gemisch mit dem nicht umgesetzten Propylen für sich (als Rückführstrom) in diese Beschickung rückgeführt werden. Bei kontinuierlicher Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt so eine kontinuierliche Umsetzung von Propan zu Acrylsäure und/oder Acrolein.

Die Abtrennung von Propan und Propylen aus dem nach der Zielproduktabtrennung verbleibenden Restgas (es enthält in der Regel O₂, CO, CO₂, H₂O, N₂, Edelgase sowie sonstige niedere Aldehyde, niederer Alkancarbonsäuren (z.B. Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure) sowie Maleinsäureanhydrid, Benzaldehyd, aromatische Carbonsäuren und aromatische Carbonsäureanhydride (z.B. Phthal säureanhydrid und Benzoesäure) und Kohlenwasserstoffe, z.B. C₄-Kohlenwasserstoffe (z.B. Buten-1 und eventuell sonstige Butene)) kann, wie bereits beschrieben, durch Absorption mit nachfolgender Desorption und/oder Strippung (sowie Absorptionsmittelwiederverwendung) in einem hochsiedenden hydrophoben organischen Lösungsmittel erfolgen. Weitere Trennmöglichkeiten sind Adsorption, Rektifikation, Membranverfahren und partielle Kondensation.

sation. Bevorzugt werden die genannten Trennverfahren bei erhöhtem Druck ausgeführt.

Bei Verwendung von Dehydrierkatalysatoren, die gegenüber Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Verbindungen empfindlich sind, wird man diese Oxygenate vor einer Rückführung von Kreisgas in die Beschickung des ersten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens aus dem Kreisgas abtrennen. Eine solche Sauerstoffabtrennung kann auch sinnvoll sein um eine Totaloxidation des Propanes in der Dehydrierstufe zu vermeiden. Die Dehydrierkatalysatoren der DE-A 19 937 107 sind nicht empfindlich gegen Oxygenate (insbesondere jene gemäß Beispiel 1 bis 4 der DE-A).

Eine andere Abtrennmöglichkeit bietet, wie gleichfalls bereits erwähnt, die fraktionierte Destillation. Vorzugsweise wird eine fraktionierte Druckdestillation bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der anzuwendende Druck kann z.B. 10 bis 100 bar betragen. Als Rektifikationskolonnen können Füllkörperkolonnen, Bodenkolonnen oder Packungskolonnen eingesetzt werden. Als Bodenkolonnen eignen sich solche mit Dual-Flow-Böden, Glockenböden oder Ventillböden. Das Rücklaufverhältnis kann z.B. 1 bis 10 betragen. Andere Trennmöglichkeiten bilden z.B. Druckextraktion, Druckwechseladsorption, Druckwäsche, partielle Kondensation und Druckextraktion.

Selbstverständlich kann erfindungsgemäß, z.B. dann, wenn nach dem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Abtrennung von Nebenkomponenten (z.B. C₄-Kohlenwasserstoffen (z.B. n-Butan, iso-Butan, Buten-1 und eventuell sonstige Butene)) integriert ist oder die störenden C₄-Kohlenwasserstoffe sich nicht aufpegeln (z.B. wenn sie in der Partialzone an geeigneten Katalysatoren verbrannt werden), auch die Gesamtmenge an Restgas (als Rückführstrom) in die Beschickung des ersten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens rückgeführt werden. In diesem Fall kann sich der Auslaß für von Propan, Propylen und molekularem Sauerstoff verschiedene Gasbestandteile ausschließlich zwischen dem Gasgemisch 1 und dem Gasgemisch 1' befinden.

Selbstredend kann ein weiterer Auslaß nach der Zielproduktabtrennung eingerichtet sein. Falls das in eine Propandehydrierung rückgeführte Kreisgas Kohlenmonoxid enthält, kann dieses, bevor mit frischem Roh-Propan ergänzt wird, katalytisch zu CO₂ verbrannt werden. Die dabei freigesetzte Reaktionswärme kann zum Aufheizen auf die Dehydriertemperatur Anwendung finden.

72

Eine katalytische Nachverbrennung von im Restgas enthaltenem CO zu CO₂ kann auch dann empfehlenswert sein, wenn eine Abtrennung der Kohlenoxide aus dem Restgas vor dessen Rückführung als Kreisgas in Propandehydrierung und/oder -oxidehydrierung angestrebt wird, läßt sich doch CO₂ vergleichsweise einfach abtrennen (z.B. durch Wäsche mit einer basischen Flüssigkeit). Eine solche katalytische CO-Nachverbrennung kann auch in der Dehydrierzone durchgeführt werden, z.B. an den oben beschriebenen Dehydrierkatalysatoren (z.B. jenen der DE-A 19937107, insbesondere die aus Bsp. 1 bis 4 dieser DE-A).

Natürlich kann auch so verfahren werden, daß man einen Teil des Restgases unverändert in die Propandehydrierung und/oder -oxidehydrierung rückführt und nur aus dem verbliebenen Teil Propan und Propylen im Gemisch abtrennt und ebenfalls in die Propandehydrierung und/oder -oxidehydrierung und/oder in die wenigstens eine Partialzone rückführt. Im letzteren Fall vereint man den verbliebenen Teil des Restgases zweckmäßigerweise mit dem Gasgemisch 1 bzw. Gasgemisch 1'.

Im Rahmen einer fraktionierten Destillation des Restgases kann eine Trennlinie z.B. so gelegt werden, daß im Auftriebsteil der Rektifikationskolonne im wesentlichen alle diejenigen Bestandteile abgetrennt werden und am Kopf der Kolonne abgezogen werden können, deren Siedepunkt tiefer als der Siedepunkt von Propylen liegt. Diese Bestandteile werden in erster Linie die Kohlenoxide CO und CO₂ sowie nicht umgesetzter Sauerstoff und Ethylen sowie Methan und N₂ sein. Im Sumpf können z.B. schwerer siedende C₄-Kohlenwasserstoffe abgetrennt werden.

Wird als erster Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eine heterogen katalysierte Oxidehydrierung des Propanes angewendet, können NebenkompONENTENabtrennungen auch immer dann mit vorgenommen werden, wenn in den Schriften DE-A 19837520, DE-A 19837517, DE-A 19837519 und DE-A 19837518 Abtrennungen von molekularem Stickstoff vorgenommen werden.

Beispiele

Heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Propylen in zwei hintereinandergeschalteten Festbettreaktoren mittels verschiedener Propylen und Propan enthaltender Gasgemische 2

A) Beschreibung der allgemeinen Verfahrensbedingungen

1. Erster Festbettreaktor für den Schritt der Partialoxidation des Propylens zu Acrolein

5

Verwendetes Wärmeaustauschmittel: Salzschnmelze, bestehend aus
53 Gew.-% Kaliumnitrat,
40 Gew.-% Natriumnitrit und
7 Gew.-% Natriumnitrat.

10

Abmessung des Kontaktrohres: 4200 mm Gesamtlänge,
26 mm Innendurchmesser,
30 mm Außendurchmesser,
2 mm Wandstärke.

15

Reaktor: Besteht aus einem doppelwandigen Zylinder aus Edelstahl
(zylindrisches Führungsrohr, umgeben von einem zylindri-
schen Außenbehälter). Die Wanddicken betrugen überall 2
bis 5 mm.

20

Der Innendurchmesser des äußeren Zylinders betrug 168 mm.
Der Innendurchmesser des Führungsrohres betrug ca. 60 mm.

25

Oben und unten war der doppelwandige Zylinder durch einen
Deckel beziehungsweise Boden abgeschlossen.

30

Das Kontaktrohr war im zylindrischen Behälter so unterge-
bracht, dass es am oberen bzw. unteren Ende desselben
(abgedichtet) durch den Deckel bzw. Boden jeweils um
250 mm herausgeführt war.

35

Das Wärmeaustauschmittel war im zylindrischen Behälter
eingeschlossen. Um über die gesamte im zylindrischen Be-
hälter befindliche Kontaktrohlänge (3700 mm) möglichst
gleichmäßige thermische Randbedingungen an der Außenwand
des Kontaktrohres zu gewährleisten, wurde das Wärmeaus-
tauschmittel durch Einperlen von Stickstoff im zylindri-
schen Behälter umgewälzt.

40

Mittels des aufsteigenden Stickstoffs wurde das Wärmeaus-
tauschmittel im zylindrischen Führungsrohr von unten nach
oben befördert, um dann im Zwischenraum zwischen zylind-
rischem Führungsrohr und zylindrischem Außenbehälter
wieder nach unten zu strömen (eine Umwälzung gleicher
Güte kann auch durch Umpumpen (z.B. Propellerpumpen) er-
reicht werden). Durch eine auf den Außenmantel aufge-
brachte elektrische Heizung konnte die Temperatur des

45

Wärmeaustauschmittels auf das gewünschte Niveau geregelt werden. Im übrigen bestand Luftkühlung.

- Reaktorbeschickung:
- 5 Über den Reaktor betrachtet wurden Salzs-
schmelze und Reaktionsgasgemisch (das
jeweilige Gasgemisch 2) im Gegenstrom
geführt. Das Reaktionsgasgemisch trat
oben in den Reaktor ein. Es wurde je-
weils mit einer Temperatur von 250°C ins
10 Reaktionsrohr geführt.
- 15 Die Salzschmelze trat unten mit einer
Temperatur T_{ein} in das zylindrische Füh-
rungsrohr ein und oben mit einer
Temperatur T_{aus} aus dem zylindrischen
Führungsrohr aus. Der Unterschied zwi-
schen T_{ein} und T_{aus} betrug etwa 2°C.
 $T_{\text{mittel}} = (T_{\text{ein}} + T_{\text{aus}}) / 2$.
- 20 Kontaktrohrbeschickung:
(von oben nach unten)
- 25 Abschnitt A: 50 cm Länge
Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geo-
metrie 7 mm x 7 mm x 4 mm
(Außendurchmesser x Länge x Innendurch-
messer).
- 30 Abschnitt B: 100 cm Länge
Kontaktrohrbeschickung mit einem homoge-
nen Gemisch aus 30 Gew.-% an Steatit-
Ringen der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm
(Außendurchmesser x Länge x Innendurch-
messer) und 70 Gew.-% Vollkatalysator
aus Abschnitt C.
- 35 Abschnitt C: 170 cm Länge
Katalysatorbeschickung mit ringförmigen
(5 mm x 3 mm x 2 mm = Außendurchmesser x
Länge x Innendurchmesser) Voll-
katalysator gemäß Beispiel 1 der
DE-A 10046957.
- 40 Abschnitt D: 50 cm Länge
Nachschüttung aus Steatit-Ringen der
Geometrie 7 mm x 7 mm x 4 mm
(Außendurchmesser x Länge x Innendurch-
messer).
- 45

75

Belastung des Reaktors

mit Reaktionsgasausgangsgemisch: in allen Fällen 3860 g/h an Gasgemisch 2.

- 5 Propylenbelastung der
Katalysatorbeschickung: 100 NLiter/l.h.

2. Beschreibung der Zwischenkühlung und Sauerstoffzwischen-
speisung

10

Das den ersten Festbettreaktor verlassende Produktgasgemisch wurde zum Zweck der Zwischenkühlung (indirekt mittels Luft) durch ein Verbindungsrohr (Länge = 400 mm, Innendurchmesser = 26 mm, Wanddicke = 2 mm, Material = Edelstahl) geführt, das auf einer

- 15 Länge von 200 mm zentriert untergebracht, mit einer Inertschüttung aus Staatitkugeln des Durchmessers 6 mm beschickt und unmittelbar an das Kontraktrohr des ersten Festbettreaktors angeflanscht war.

- 20 Das Gasgemisch trat in allen Fällen mit einer Temperatur von mehr als 310°C in das Verbindungsrohr ein und verließ es mit einer Temperatur von etwa 140°C. Anschließend wurden dem Gasgemisch als Sauerstoffquelle 290 NLiter/h an komprimierter Luft zugemischt.

- 25 Das dabei resultierende Beschickungsgasgemisch wurde mit einer Temperatur von 220°C dem Festbettreaktor für den Schritt der Partialoxidation des Acroleins zu Acrylsäure zugeführt.

3. Zweiter Festbettreaktor für den Schritt der Partialoxidation
30 des Acroleins zu Acrylsäure

- Es wurde ein Festbettreaktor verwendet, der mit jenem für den ersten Schritt baugleich war. Salzschnmelze und Reaktionsgasgemisch wurden über den Reaktor betrachtet im Gleichstrom geführt. Die
35 Salzschnmelze trat unten ein, das Reaktionsgasgemisch ebenfalls.

Die Kontaktrohrbeschickung (von unten nach oben) war:

- Abschnitt A: 20 cm Länge
40 Vorschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie
7 mm x 7 mm x 4 mm
(Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

- Abschnitt B: 100 cm Länge
45 Katalysatorbeschickung mit einem heterogenen Gemisch aus
30 Gew.-% an Steatit-Ringen der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm

76

(Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) und 70 Gew.-% Schalenkatalysator aus Abschnitt C.

- Abschnitt C: 200 cm Länge
- 5 Katalysatorbeschickung mit ringförmigem
(7 mm x 3 mm x 4 mm = Außerdurchmesser x Länge x Innendurchmesser) Schalenkatalysator gemäß Herstellungsbeispiel 5 der DE-A 10046928.
- 10 Abschnitt D: 50 cm Länge
Nachschüttung aus Steatit-Ringen der Geometrie
7 mm x 7 mm x 4 mm
(Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).
- 15 Der zweite Reaktor wurde in allen Fällen mit nominell ca.
4240 g/h an Beschickungsgasgemisch belastet. T_{mittel} ist wie für
den ersten Festbettreaktor definiert.

- In allen nachfolgenden Beispielen wurde der Propylenumsatz im ersten Reaktor auf 97,7 mol-% und der Acroleinumsatz im zweiten Reaktor auf 99,3 mol-% eingestellt.
- 20

- Die dabei in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches 2 erforderlichen T_{mittel} , sowie die dabei in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches 2 erzielten, auf über beide Reaktoren umgesetztes Propylen bezogenen, Ausbeuten A_{AA} (mol-%) an Acrylsäure und Selektivitäten der Kohlenoxidbildung S_{COx} (mol-%) weisen in den einzelnen Beispielen die nachfolgenden Werte auf.
- 25

- 30 B) Beispiel 1

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

- 35 6,18 Vol.-% Propylen,
33,1 Vol.-% Propan,
12,3 Vol.-% Sauerstoff,
0,15 Vol.-% CO_x ,
46,7 Vol.-% N_2 , und
40 1,63 Vol.-% H_2O .

$A_{\text{AA}} = 86,1 \text{ mol-\%}$ $T_{\text{mittel}} \text{ 1. Reaktor} = 316^\circ\text{C}.$
 $S_{\text{COx}} = 9,2 \text{ mol-\%}$ $T_{\text{mittel}} \text{ 2. Reaktor} = 274^\circ\text{C}.$

77

C) Beispiel 2

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

5	6,04 Vol.-% Propylen,
	42,3 Vol.-% Propan,
	10,4 Vol.-% Sauerstoff,
	0,15 Vol.-% CO _x ,
	39,5 Vol.-% N ₂ , und
10	1,60 Vol.-% H ₂ O.

AAA = 85,2 mol-%

T_{Mittel} 1. Reaktor = 322°C.

SCox = 9,9 mol-%

T_{Mittel} 2. Reaktor = 278°C.

15 D) Beispiel 3

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

	0,20 Vol.-% Ethan,
20	6,14 Vol.-% Propylen,
	33,0 Vol.-% Propan,
	12,2 Vol.-% Sauerstoff,
	0,16 Vol.-% CO _x ,
	46,6 Vol.-% N ₂ , und
25	1,65 Vol.-% H ₂ O.

AAA = 86,1 mol-%

T_{Mittel} 1. Reaktor = 316°C.

SCox = 9,2 mol-%

T_{Mittel} 2. Reaktor = 274°C.

30 E) Beispiel 4

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

	0,22 Vol.-% Ethylen,
35	6,13 Vol.-% Propylen,
	33,0 Vol.-% Propan,
	12,2 Vol.-% Sauerstoff,
	0,16 Vol.-% CO _x ,
	46,6 Vol.-% N ₂ , und
40	1,64 Vol.-% H ₂ O.

AAA = 86,1 mol-%

T_{Mittel} 1. Reaktor = 316°C.

SCox = 9,2 mol-%

T_{Mittel} 2. Reaktor = 274°C.

78

F) Beispiel 5

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

5	0,20 Vol.-% n-Butan,
	6,14 Vol.-% Propylen,
	33,0 Vol.-% Propan,
	12,2 Vol.-% Sauerstoff,
	0,16 Vol.-% CO _x ,
10	46,6 Vol.-% N ₂ , und
	1,65 Vol.-% H ₂ O.

AAA = 85,2 mol-%

T_{Mittel} 1. Reaktor = 316,5°C.

S^{COx} = 9,9 mol-%

T_{Mittel} 2. Reaktor = 274°C.

15

G) Beispiel 6

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

20	2,02 Vol.-% n-Butan,
	5,98 Vol.-% Propylen,
	32,4 Vol.-% Propan,
	12,0 Vol.-% Sauerstoff,
	0,16 Vol.-% CO _x ,
25	45,8 Vol.-% N ₂ , und
	1,64 Vol.-% H ₂ O.

Der gewünschte Propylenumsatz war nicht mehr durch eine Erhöhung von T_{Mittel} im Rahmen der Katalysatorverträglichkeit aufrechtzu-
30 erhalten.

H) Beispiel 7

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

35

	0,05 Vol.-% Buten-1,
	6,16 Vol.-% Propylen,
	33,0 Vol.-% Propan,
	12,3 Vol.-% Sauerstoff,
40	0,16 Vol.-% CO _x ,
	46,7 Vol.-% N ₂ , und
	1,70 Vol.-% H ₂ O.

AAA = 85,1 mol-%

T_{Mittel} 1. Reaktor = 318°C.

45 S^{COx} = 10 mol-%

T_{Mittel} 2. Reaktor = 281°C.

79

I) Beispiel 8

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

5	0,09 Vol.-% Buten-1,
	6,16 Vol.-% Propylen,
	32,9 Vol.-% Propan,
	12,3 Vol.-% Sauerstoff,
	0,15 Vol.-% CO _x ,
10	46,8 Vol.-% N ₂ , und
	1,68 Vol.-% H ₂ O.

AAA = 85,0 mol-% T_{Mittel} 1. Reaktor = 320°C.

S_{COx} = 10,2 mol-% T_{Mittel} 2. Reaktor = 287°C.

15

J) Beispiel 9

Die Zusammensetzung des Gasgemisches 2 war:

20	0,20 Vol.-% Buten-1,
	6,19 Vol.-% Propylen,
	32,7 Vol.-% Propan,
	12,3 Vol.-% Sauerstoff,
	0,18 Vol.-% CO _x ,
25	46,7 Vol.-% N ₂ , und
	1,71 Vol.-% H ₂ O.

Der gewünschte Propylenumsatz war nicht mehr durch eine Erhöhung von T_{Mittel} im Rahmen der Katalysatorverträglichkeit aufrechtzu-
30 erhalten.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen
5 Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt des Propylens, bei dem man
- a) in einem ersten Schritt Roh- Propan im Beisein und/oder
10 unter Ausschluß von Sauerstoff einer homogenen und/oder einer heterogen katalysierten Dehydrierung und/oder Oxidhydrierung unterwirft, wobei ein Propan und Propylen enthaltendes Gasgemisch 1 erhalten wird,
- und
- 15 b) aus im ersten Schritt gebildetem Gasgemisch 1, von den darin enthaltenen, von Propan und Propylen verschiedenen, Bestandteilen gegebenenfalls eine Teilmenge abtrennt und/oder in andere Verbindungen wandelt, wobei aus dem Gasgemisch 1 jeweils ein Propan und Propylen sowie auch von Sauerstoff, Propan und Propylen verschiedene Verbindungen
20 enthaltendes Gasgemisch 1' erzeugt wird, und in wenigstens einem weiteren Schritt
- c) Gasgemisch 1 und/oder Gasgemisch 1' als Bestandteil eines Gasgemisches 2 einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation und/oder partiellen Gasphasen-Ammoxidation von im Gasgemisch 1 und/oder Gasgemisch 1' enthaltenem Propylen unterwirft,
25
- 30 dadurch gekennzeichnet, daß
- der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen
≤ 3 Vol.-% beträgt.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2,5 Vol.-% beträgt.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 2,0 Vol.-% beträgt.

Hw

2

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 1,5$ Vol.-% beträgt.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 1,0$ Vol.-% beträgt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,5$ Vol.-% beträgt.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,3$ Vol.-% beträgt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt des Gasgemisches 2 an C₄-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,1$ Vol.-% beträgt.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' $\geq 0,1$ Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' $\geq 0,2$ Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' $\geq 0,3$ Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.
- 40 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' $\geq 0,5$ Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.
- 45 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' ≥ 1 Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.

3

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' \geq 3 Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.

5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' \geq 5 Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.

10

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' \geq 10 Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.

15

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 1' \geq 30 Vol.-% an von Propan und Propylen sowie Sauerstoff verschiedenen Bestandteilen enthält.

20

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 2 bis zu 60 Vol.-% an Propan enthält.

- 25 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 2 bis zu 50 Vol.-% an Propan enthält.

- 30 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 2 20 bis 40 Vol.-% Propan enthält.

- 35 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 2 die nachfolgenden Gehalte aufweist,

- 40 7 bis 15 Vol.-% O₂,
5 bis 10 Vol.-% Propylen,
15 bis 40 Vol.-% Propan,
25 bis 60 Vol.-% Stickstoff,
1 bis 5 Vol.-% Summe aus CO, CO₂ und H₂O und
0 bis 5 Vol.-% sonstige Bestandteile,

- 45 wobei gegebenenfalls enthaltener Ammoniak unberücksichtigt ist.

4

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch 2 die nachfolgenden Gehalte aufweist,

- 5 $\text{H}_2\text{O} \leq 60 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{N}_2 \leq 80 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{O}_2 \leq 20 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{CO} \leq 2 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{CO}_2 \leq 5 \text{ Vol.-%}$,
10 $\text{Ethan} \leq 10 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Ethylen} \leq 5 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Methan} \leq 5 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Propan} > 0, \leq 50 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Cyclopropan} \leq 0,1 \text{ Vol.-%}$,
15 $\text{Propin} \leq 0,1 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Propadien} \leq 0,1 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Propylen} > 0, \leq 30 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{H}_2 \leq 30 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{iso-Butan} \leq 3 \text{ Vol.-%}$,
20 $\text{n-Butan} \leq 3 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{trans-Buten-2} \leq 1 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{cis-Buten-2} \leq 1 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Buten-1} \leq 1 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{iso-Buten} \leq 1 \text{ Vol.-%}$,
25 $\text{Butadien 1,3} \leq 1 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{Butadien 1,2} \leq 1 \text{ Vol.-%}$,
 $\text{1-Butin} \leq 0,5 \text{ Vol.-%}$ und
 $\text{2-Butin} \leq 0,5 \text{ Vol.-%}$,
30 wobei gegebenenfalls enthaltener Ammoniak unberücksichtigt ist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Roh-Propan $\geq 0,25 \text{ Vol.-%}$ an von Propan und
35 Propylen verschiedenen Bestandteilen enthält.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Roh-Propan $\geq 1 \text{ Vol.-%}$ an von Propan und
40 Propylen verschiedenen Bestandteilen enthält.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Roh-Propan $\geq 2 \text{ Vol.-%}$ an von Propan und
 Propylen verschiedenen Bestandteilen enthält.

5

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Roh-Propan ≥ 3 Vol.-% an von Propan und Propylen verschiedenen Bestandteilen enthält.
- 5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Roh-Propan bis zu 6 Vol.-% an C₄-Kohlenwasserstoffen enthält.
- 10 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Roh-Propan 0,1 bis 6 Vol.-% an C₄-Kohlenwasserstoffen enthält.
- 15 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Roh-Propan die folgende Spezifikation erfüllt:
- Gehalt an Propan ≥ 90 Vol.-%,
Gesamtgehalt aus Propan und Propylen ≤ 99 Vol.-%,
Gesamtgehalt an C₄-Kohlenwasserstoffen ≤ 6 Vol.-%,
20 Gehalt an Buten-1 $\leq 0,5$ Vol.-%,
Gesamtgehalt an Butenen $\leq 0,5$ Vol.-%,
Gehalt an Ethan ≤ 10 Vol.-%,
Gehalt an Ethylen ≤ 5 Vol.-%,
Gehalt an Methan ≤ 5 Vol.-%,
25 Gehalt an Cyclopropan $\leq 0,1$ Vol.-%,
Gehalt an Propylen ≤ 10 Vol.-%,
Gesamtgehalt an von Propan und Propylen verschiedenen C₃-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,3$ Vol.-%,
Gesamtgehalt an C₅-Kohlenwasserstoffen $\leq 0,3$ Vol.-%,
30 und Gesamtgehalt an C₆-bis C₈-Kohlenwasserstoffen ≤ 600 Vol.ppm.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Propanumsatz im ersten Schritt \geq
- 35 5 mol.-% bis ≤ 30 mol.-% beträgt.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem Produktgasgemisch der Gasphasen-Partialoxidation und/oder partiellen Gasphasen-Amoxidation von dem wenigstens einen partiellen Oxidations- und/oder Amoxidationsprodukt des Propylens abtrennt und wenigstens in diesem Produktgasgemisch enthaltenes nicht umgesetztes Propan in den ersten Schritt und/oder in die Gasphasen-Partialoxidation und/oder partielle Gasphasen-Amoxidation rückführt.

6

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das erfindungsgemäße Verfahren in einer Reaktionszone an einer Katalysatorbeschickung durchgeführt wird, deren Aktivmasse wenigstens eine Multimetalloxidmasse ist, die die Elemente Mo, V, wenigstens eines der beiden Elemente Te und Sb, und wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au und In in Kombination enthält.
33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse wenigstens eine Multimetalloxidmasse ist, die die Elementstöchiometrie I
- $$\text{Mo}_1\text{V}_b\text{M}_c^1\text{M}_d^2 \quad (\text{I}),$$
- mit
- $\text{M}^1 = \text{Te und/oder Sb},$
- $\text{M}^2 = \text{wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, Ce, Sn, Zn, Si, Na, Li, K, Mg, Ag, Au und In},$
- $b = 0,01 \text{ bis } 1,$
- $c = > 0 \text{ bis } 1 \text{ und}$
- $d = > 0 \text{ bis } 1$
- enthält.
34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß $\text{M}^1 = \text{Te}$ und $\text{M}^2 = \text{Nb, Ta, W und/oder Ti}.$
35. Verfahren nach Anspruch 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, dass $\text{M}^2 = \text{Nb}.$
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der wenigstens einen Multimetalloxidaktivmasse ein Röntgendiffraktogramm aufweist, das Beugungsreflexe h und i zeigt, deren Scheitelpunktlagen bei den Beugungswinkeln $22,2 \pm 0,5^\circ$ (h) und $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) liegen.
37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm zusätzlich einen Beugungsreflex k aufweist, dessen Scheitelpunkt bei $28,2 \pm 0,5^\circ$ liegt.

38. Verfahren nach Anspruch 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, daß der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist und eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist.

5

39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k zusätzlich gleichzeitig jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k und die Intensität P_i des Beugungsreflexes i die Beziehung $0,20 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

- 15 definierte Intensitätsverhältnis ist.

40. Verfahren nach Anspruch 32 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der wenigstens einen Multimetalloxidaktivmasse keinen Beugungsreflex aufweist, dessen Maximum bei $2\Theta = 50 \pm 0,3^\circ$ liegt.

20

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Schritt in einer getrennten Reaktionszone durchgeführt wird.

25

42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Schritt eine heterogen katalysierte Dehydrierung ist.

30

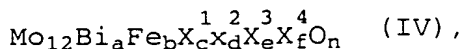
43. Verfahren nach Anspruch 41 oder 42, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Gasgemisch 1 von den darin enthaltenen, von Propan und Propylen verschiedenen, Bestandteilen eine Teilmenge abgetrennt wird, die wenigstens einen C_4 -Kohlenwasserstoff umfaßt.

- 35 44. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß in der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation und/oder partiellen Gasphasen-Ammonoxidation ein Katalysator mitverwendet wird, dessen Aktivmasse die Elemente Mo, Bi und Fe enthält.

40

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß in der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation und/oder partiellen Gasphasen-Ammonoxidation ein Katalysator mitverwendet wird, dessen Aktivmasse ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel IV

45



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

5

X¹= Nickel und/oder Kobalt,

X²= Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

X³= Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,

10

X⁴= Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a= 0 bis 5,

b= 0,01 bis 5,

c= 0 bis 10,

d= 0 bis 2,

15

e= 0 bis 8,

f= 0 bis 10 und

n= eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (IV) bestimmt wird,

20

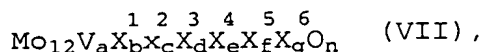
ist.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß in der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation ein Katalysator mitverwendet wird, dessen Aktivmasse die Elemente Mo und V enthält.

25

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß in der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation ein Katalysator mitverwendet wird, dessen Aktivmasse ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel VII

30



35

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X¹= W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce

X²= Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,

40

X³= Sb und/oder Bi,

X⁴= eines oder mehrere Alkalimetalle,

X⁵= eines oder mehrere Erdalkalimetalle,

X⁶= Si, Al, Ti und/oder Zr,

a= 1 bis 6

45

b= 0,2 bis 4,

c= 0,5 bis 18,

d= 0 bis 40,

- e= 0 bis 2,
f= 0 bis 4,
g= 0 bis 40 und
n= eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der
5 von Sauerstoff verschiedenen Elemente in VII bestimmt
wird,

ist.

- 10 48. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 47, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das wenigstens eine partielle Oxidations- und/
oder Ammoxidationsprodukt des Propylens wenigstens eine Ver-
bindung aus der Gruppe umfassend Propylenoxid, Acrolein,
Acrylsäure und Acrylnitril ist.

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen
Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt des Propylens

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen
Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt des Propylens, bei dem
man das Propylen durch Dehydrierung aus Roh-Propan erzeugt und im
10 Beisein von nicht umgesetztem Propan als Bestandteil eines Gasge-
mischtes 2, das ≤ 3 Vol.-% C₄-Gesamtkohlenwasserstoffgehalt ent-
hält, einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation
und/oder partiellen Gasphasen-Ammoxidation unterwirft.

15

20

25

30

35

40

45